



**Sara Cristina Silva e
Sousa**

**Avaliação do impacte ambiental das minas de
volfrâmio de Regoufe - Arouca**



**Sara Cristina Silva e
Sousa**

**Avaliação do impacte ambiental das minas de
volfrâmio de Regoufe - Arouca**

Tese apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Geológica, realizada sob a orientação científica do Professor Doutor Eduardo Anselmo Ferreira da Silva e do Doutor Nuno Miguel dos Santos Durães

Dedico este projeto aos meus pais e irmã, por toda a força que tiveram este ano.

o júri

Presidente

Prof. Doutor Jorge Manuel Girão Medina
Professor auxiliar da Universidade de Aveiro

Doutora Paula Helena Maia Costa M. Freire Ávila
investigadora auxiliar do Laboratório Nacional de Energia e Geologia (arguente)

Doutor Nuno Miguel dos Santos Durães
Bolseiro de Pós-Doutoramento da Universidade de Aveiro (Co-Orientador)

Agradecimentos

Ao meu orientador Professor Doutor Eduardo Anselmo Ferreira da Silva e ao meu co-orientador Doutor Nuno Miguel dos Santos Durães, pela incansável ajuda, compreensão e paciência. Foram fantásticos!

À Dra Ana Cláudia Dias e à doutora Carla Patinha, Técnicas Superiores, por toda a ajuda nas análises químicas, na determinação da CTC e da EQSS, bem como pela companhia no trabalho de campo. Obrigado por tudo.

À Eng. Denise Terroso, Técnica Superior, pela ajuda na execução das análises mineralógicas por DRX e à Eng. Cristina Sequeira, Técnica Superior, na determinação da Matéria Orgânica. À D. Maria Manuela Jorge, Assistente Técnica, pelo apoio nos laboratórios de moagem e peneiração e pelo empréstimo de todo o material que necessitei para a realização do trabalho laboratorial. Ao Eng. João Ribeiro, Técnico Superior, pelo apoio no trabalho de campo e na elaboração dos mapas.

À minha família, não por me ajudarem a construir a tese, mas sim pelas alturas em que me dizimaram a paciência, ou pelos momentos em que apenas basta saber que estão presentes.

À minha irmã Sofia, por tudo o que é e por tudo o que isso envolve. Adoro-a! Quando não estava a dar uma de adolescente, sempre esteve lá para me apoiar.

À minha grande amiga Ana Soares, pela contínua amizade e por todo o apoio que propocionou ao longo desta incansável caminhada.

palavras-chave

mina de Regoufe; elementos potencialmente tóxicos (EPT); impacte ambiental; solos; águas superficiais

resumo

A região da serra da Freita, localizada no concelho de Arouca, distrito de Aveiro, inclui numerosas mineralizações filonianas de tungsténio e estanho, as quais foram intensamente exploradas entre o início e meados do século passado.

Atualmente todas estas minas encontram-se inativas e numa fase de abandono generalizado. De entre estas, destaca-se a mina de Regoufe, um dos mais importantes polos de extração de tungsténio da região. A mina de Regoufe prosperou durante a época da 2ª Guerra Mundial, acabando por encerrar em meados da década de 70. Sem a existência de qualquer plano de recuperação ambiental à data, a área foi deixada ao abandono, com as infraestruturas a degradarem-se e sem vedações para segurança das pessoas, as escomboreiras sem qualquer contenção a permitirem a dispersão dos materiais contaminantes e as águas provenientes das galerias a verterem para as linhas de água mais próximas. Esta mina encontra-se assinalada pela Empresa de Desenvolvimento Mineiro (EDM) como uma das áreas mineiras abandonadas a ser alvo de um plano de recuperação ambiental futuro.

O presente trabalho teve como principal objetivo avaliar o impacte ambiental na área mineira de Regoufe e na sua envolvente, através da recolha e análise de amostras de solos e águas de superfície. Diversas metodologias de análise foram aplicadas, tais como a análise química e físico-química de solos e águas, a determinação da capacidade de troca catiónica (CTC) e da matéria orgânica (MO), a extração química seletiva sequencial (EQSS) e a análise mineralógica nas amostras de solos.

O tratamento estatístico dos dados permitiu discriminar as amostras de solos em diferentes grupos relacionados com duas componentes principais: geogénica e antropogénica.

De entre os elementos potencialmente tóxicos (EPT) estudados (Ag, As, Sb, Cd, Cu, Fe, Mo, Mn, Pb, Sb, W e Zn), apenas o Mo e o Zn apresentavam teores nos solos abaixo dos limites a partir dos quais podem ocorrer riscos para a saúde humana e ecossistemas.

Todos os outros elementos representam riscos ambientais com particular destaque para o As. A associação preferencial destes EPT é aos óxi-hidróxidos de Fe e matéria orgânica, embora não seja de menosprezar as quantidades significativas na fração biodisponível.

A mobilização dos EPT para as águas de superfície não parece ser muito expressiva, encontrando-se estes em níveis abaixo dos valores máximos admissíveis para águas de rega, facto que pode resultar dos valores de pH sensivelmente neutros que podem promover a sua precipitação. Contudo, o As e Cd excedem largamente os valores estabelecidos para águas de consumo humano.

keywords

Regoufe mine; potential toxic elements (PTE); environmental impact; soils; surface waters

abstract

The region of the Freita mountain, located in Arouca, Aveiro district, includes numerous tungsten and tin vein type mineralizations, which were extensively exploited between the beginning and middle of the last century.

Currently all these mines are inactive and abandoned. Among these, the Regoufe mine represents one of the most important tungsten producers of the region. This mine prospered during the 2nd World War and closed its activity in the mid-70's. Without the existence of any environmental remediation plan at the time, the area was left abandoned, with the infrastructures deteriorating and without seals for the safety of people, tailings without any containment to prevent the dispersion of contaminating materials, and waters from galleries draining to the nearest streams. This mine is part of a suit of abandoned mining areas, pointed out by Empresa de Desenvolvimento Mineiro (EDM), to be targeted of a future environmental recovery plan.

This study aimed to assess the environmental impact of the Regoufe mining area and its surrounding by collecting and analyzing soil and surface water samples. Several methods of analysis were applied, such as chemical and physicochemical analysis of soils and waters, the determination of cation exchange capacity (CEC) and organic matter (OM), the sequential selective chemical extraction (SSCE) and mineralogical analysis of soil samples.

Statistical analysis of the data allowed to discriminate soil samples in different groups, mainly related with two components: geogenic and anthropogenic.

Among the potentially toxic elements (PTE) studied (Ag, As, Sb, Cd, Cu, Fe, Mo, Mn, Pb, Sb, W and Zn), only Mo and Zn showed amounts in soils below the limits from which may occur risks to human health and ecosystems.

All other elements represent environmental risks with special focus on As. The preferential association of these PTE is to the Fe-oxyhydroxides and organic matter, but the significant amounts on the bioavailable fraction cannot be underestimated.

The mobilization of PTE for surface waters does not seem very significant, where the levels were below the maximum allowable values for irrigation water, which might result from their precipitation, promoting by the circumneutral pH values of waters. However, As and Cd far exceed the maximum values established for human drinking water.

Índice

1. INTRODUÇÃO	1
1.1. Introdução	3
2. DESCRIÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO	7
2.1. Enquadramento geográfico e geomorfológico.....	9
2.2. Clima	11
2.3. Enquadramento geológico.....	11
2.3.1. Enquadramento geológico regional.....	11
2.3.2. Enquadramento geológico local.....	13
2.3.3. Tipos de solos	15
2.4. Vegetação	15
2.5. Mineralização e atividade mineira	16
2.5.1. Paragénesis da mina de Regoufe.....	16
2.5.2. Atividade Mineira	17
2.5.3. Impactes ambientais decorrentes da atividade mineira.....	18
3. MATERIAIS E MÉTODOS	21
3.1. Amostragem	23
3.2. Preparação e tratamento das amostras.....	25
3.2.1. Solos.....	25
3.2.2. Águas superficiais.....	26
3.3. Métodos de análise	26
3.3.1. Parâmetros físico-químicos	26
3.3.2. Determinação da Capacidade de Troca Catiónica (CTC).....	27
3.3.3. Determinação da matéria orgânica (MO)	29
3.3.4. Análise química	30
3.3.4.1. Análise química das amostras de solo	30
3.3.4.2. Análise química das amostras de águas superficiais.....	31
3.3.5. Extração Química Seletiva Sequencial (EQSS)	31
3.3.6. Análise mineralógica	33
3.4. Métodos de análise de dados.....	34
3.4.1. Análise em Componentes Principais (ACP).....	34
3.4.2. Classificação hierárquica (“cluster analysis”)	35
3.4.3. Valores de referência e estimação do grau de contaminação	36
3.4.3.1. Estimação do valor do fundo geoquímico	36
3.4.3.2. Avaliação do grau de contaminação	36
3.4.3.3. Índice de enriquecimento/contaminação (IC).....	38
3.4.3.4. Índice de poluição (PLI).....	38

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	41
4.1. Solos	43
4.1.1. Caracterização mineralógica	43
4.1.2. Componente geogénica versus antropogénica	45
4.1.2.1. Identificação das principais associações de elementos	48
4.1.3. Comportamento dos elementos potencialmente tóxicos (EPT) e definição das áreas contaminadas	55
4.1.3.1 Cartografia espacial dos parâmetros edáficos e dos teores dos elementos	55
4.1.3.2 Índices de contaminação e definição das áreas contaminadas	71
4.1.4. Extração química selectiva sequencial (EQSS).....	74
4.2. Águas Superficiais.....	80
CONCLUSÕES	85
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	91
ANEXOS	100

Lista de Figuras

Figura 2.1 – Imagem retirada do Google Earth mostrando o pormenor da zona em estudo.....	9
Figura 2.2 – Pormenor da área mineira de Regoufe (Fonte: Google Earth).....	10
Figura 2.3 – Variação da média anual da temperatura e precipitação e classificação dos períodos de acordo com Gausson, referentes ao período de 1965 e 1995 (estação climatológica de Arouca) (Retirado de Favas, 2008).....	11
Figura 2.4 – Divisão geotectónica do Maciço Ibérico segundo Farias et al. (1987) (Extraído de Vera, 2004).....	12
Figura 2.5 – Mapa geológico da região de Regoufe (adaptado da Folha 10-D, Oliveira de Azeméis, da Carta Geológica de Portugal à escala 1:50000): 1 – Super Grupo Dúrico – Beirão; 2 – Quartzodiorito biotítico (Maciço de Arouca); 3 – Granito de Regoufe; 4 – Granito da Serra da Freita; 5 – Filões de Quartzito; 6 – Doleritos e rochas básicas anfibolitizadas; 7 – Isógrada de metamorfismo regional; 8 – Isógrada de metamorfismo de contacto (Retirado de Correia et al., 2012. A tracejado apresenta-se a área em estudo	13
Figura 2.6 – Carta de solos simplificada da área da mina de Regoufe (adaptada da Carta de Solos de Portugal à escala 1:1000000,1971) (Retirado de Favas, 2008).....	15
Figura 2.7 – Distribuição da vegetação pelas diferentes altitudes.....	15
Figura 2.8 – Fotografias da mina de Regoufe em atividade no ano de 1944 (Fonte: Mindata.org).....	17
Figura 2.9 – Aspeto atual da degradação ambiental e paisagística das antigas minas de Regoufe.....	19
Figura 3.1 – Mapa de amostragem das amostras de solos.....	23
Figura 3.2 – Mapa de amostragem das amostras de águas superficiais.....	24
Figura 3.3 – Disposição das amostras de solo para a secagem.....	25
Figura 3.4 – (a) Agitador mecânico de peneiros; (b) Moinho de ágata.....	26
Figura 3.5 – Equipamentos utilizados na determinação dos parâmetros físico-químicos: a) medidor de pH e temperatura; b) condutivímetro.....	27
Figura 3.6 – (a) agitador mecânico rotativo; (b) centrífuga.....	28
Figura 3.7 – Coloração das soluções de troca catiónica após (a) adição do indicador e (b) depois da titulação com EDTA.....	29
Figura 3.8 – Cadinhos com amostras.....	30
Figura 3.9 – Difração de raios-X e equação da Lei de Bragg.....	33
Figura 3.10 – Mapa de amostragem com identificação (a vermelho) das amostras selecionadas para análise por Difração de Raios-X.....	34
Figura 4.1 – Difractogramas das amostras R6, R9, R38, R39, R54, R57 e R60.....	43
Figura 4.2 – Difractogramas das amostras R1, R24, R40 e R43.....	44
Figura 4.3 – Difractogramas das amostras R5, R8, R19, R32, R42 e R46.....	44
Figura 4.4 – Difractogramas das amostras R33, R35, R45 e R52.....	45
Figura 4.5 – Dendograma resultante da aplicação da CHA em modo R.....	48
Figura 4.6 – Dendograma resultante da aplicação da CHA em modo Q.....	51
Figura 4.7 – Explicação das quatro primeiras componentes principais da análise ACP.....	53
Figura 4.8 – Projecção das coordenadas relativas às 42 variáveis no primeiro plano fatorial (CP1 versus CP2).....	53

Figura 4.9 – Cartografia das coordenadas das amostras na CP1 [Rb, Li, Tl, Cs, K, Sn, Nb, Ga, Ta, Na e Be – valores positivos em oposição às variáveis La, Cr, Ba, V, Ti, Mg, Zr, Ni, Th, Fe, Cu, Mo, Sr, Se – valores negativos]. As variáveis explicadas no eixo são apresentadas por ordem decrescente de importância das respetivas coordenadas.....	54
Figura 4.10 – Cartografia das coordenadas das amostras no CP2 [Ag, As, Sb, Cd, Bi, W, Pb, Zn, Cu, S e Mn – valores positivos]. As variáveis explicadas no eixo são apresentadas por ordem decrescente de importância das respetivas coordenadas.....	55
Figura 4.11 – Cartografia espacial da variável pH (determinação em CaCl_2) com base nos valores dos percentis para a fração granulométrica <2mm.....	56
Figura 4.12 – Cartografia espacial da variável condutividade elétrica (CE) (determinação após 24 horas) com base nos valores dos percentis (valores em $\mu\text{S cm}^{-1}$) para a fração granulométrica <2mm.....	57
Figura 4.13 – Cartografia espacial da variável matéria orgânica (MO) com base nos valores dos percentis (valores em %) para a fração granulométrica <2mm.....	58
Figura 4.14 – Cartografia espacial da variável Capacidade de Troca Catiónica (CTC) com base nos valores dos percentis (valores em $\text{cmol}^+ \text{kg}^{-1}$) para a fração granulométrica <2mm.....	58
Figura 4.15 – (a) Cartografia espacial da variável Ag com base nos valores dos percentis (valores em mg kg^{-1}) para a fração granulométrica <2mm; (b) diagrama de extremos e quartis; (c) histograma com a distribuição das concentrações pelas respetivas classes. Na figura apresentam-se os valores de referência para comparação.....	59
Figura 4.16 - (a) Cartografia espacial da variável As com base nos valores dos percentis (valores em mg kg^{-1}) para a fração granulométrica <2mm; (b) diagrama de extremos e quartis; (c) histograma com a distribuição das concentrações pelas respetivas classes. Na figura apresentam-se os valores de referência para comparação.....	60
Figura 4.17 - (a) Cartografia espacial da variável Bi com base nos valores dos percentis (valores em mg kg^{-1}) para a fração granulométrica <2mm; (b) diagrama de extremos e quartis; (c) histograma com a distribuição das concentrações pelas respetivas classes. Na figura apresentam-se os valores de referência para comparação.....	62
Figura 4.18 - (a) Cartografia espacial da variável Cd com base nos valores dos percentis (valores em mg kg^{-1}) para a fração granulométrica <2mm; (b) diagrama de extremos e quartis; (c) histograma com a distribuição das concentrações pelas respetivas classes. Na figura apresentam-se os valores de referência para comparação.....	63
Figura 4.19 - (a) Cartografia espacial da variável Cu com base nos valores dos percentis (valores em mg kg^{-1}) para a fração granulométrica <2mm; (b) diagrama de extremos e quartis; (c) histograma com a distribuição das concentrações pelas respetivas classes. Na figura apresentam-se os valores de referência para comparação.....	64
Figura 4.20 - (a) Cartografia espacial da variável Mo com base nos valores dos percentis (valores em mg kg^{-1}) para a fração granulométrica <2mm; (b) diagrama de extremos e quartis; (c) histograma com a distribuição das concentrações pelas respetivas classes. Na figura apresentam-se os valores de referência para comparação.....	65
Figura 4.21 - (a) Cartografia espacial da variável Pb com base nos valores dos percentis (valores em mg kg^{-1}) para a fração granulométrica <2mm; (b) diagrama de extremos e quartis; (c) histograma com a distribuição das concentrações pelas respetivas classes. Na figura apresentam-se os valores de referência para comparação.....	66
Figura 4.22 - (a) Cartografia espacial da variável S com base nos valores dos percentis (valores em mg kg^{-1}) para a fração granulométrica <2mm; (b) diagrama de extremos e quartis; (c) histograma com a distribuição das concentrações pelas respetivas classes. Na figura apresentam-se os valores de referência para comparação.....	67

Figura 4.23 - (a) Cartografia espacial da variável Sb com base nos valores dos percentis (valores em mg kg ⁻¹) para a fração granulométrica <2mm; (b) diagrama de extremos e quartis; (c) histograma com a distribuição das concentrações pelas respetivas classes. Na figura apresentam-se os valores de referência para comparação.....	68
Figura 4.24 - (a) Cartografia espacial da variável W com base nos valores dos percentis (valores em mg kg ⁻¹) para a fração granulométrica <2mm; (b) diagrama de extremos e quartis; (c) histograma com a distribuição das concentrações pelas respetivas classes. Na figura apresentam-se os valores de referência para comparação.....	69
Figura 4.25 - (a) Cartografia espacial da variável Zn com base nos valores dos percentis (valores em mg kg ⁻¹) para a fração granulométrica <2mm; (b) diagrama de extremos e quartis; (c) histograma com a distribuição das concentrações pelas respetivas classes. Na figura apresentam-se os valores de referência para comparação.....	70
Figura 4.26 – Cartografia espacial do Índice de Contaminação (IC) utilizando como valores de referência: (a) o fundo geoquímico local para os solos sobre influência dos granitos e dos xistos; (b) o valor de fundo geoquímico estabelecido por Ferreira (2004) para os solos portugueses.....	72
Figura 4.27 - Cartografia espacial do Índice de Poluição (PLI) utilizando como valores de referência: (a) o fundo geoquímico local para os solos sobre influência dos granitos e dos xistos; (b) o valor de fundo geoquímico estabelecido por Ferreira (2004) para os solos portugueses.....	73
Figura 4.28 – Distribuição das percentagens de extração de As pelas diferentes fases suporte. F1: Água – fases solúveis; F2: Acetato de amónio – catiões de troca e carbonatos; F3: Cloridrato de Hidroxilamina – óxidos de manganês; F4: Tamm no escuro – amorfos de ferro; F5: Peróxido de hidrogénio – matéria orgânica e alguns sulfuretos; F6: Tamm sob U.V. – óxidos de ferro cristalinos; F7: Água régia – Sulfuretos resistentes e parcialmente os silicatos	75
Figura 4.29 - Distribuição das percentagens de extração de Cd pelas diferentes fases suporte. F1: Água – fases solúveis; F2: Acetato de amónio – catiões de troca e carbonatos; F3: Cloridrato de Hidroxilamina – óxidos de Mn; F4: Tamm no escuro – Amorfos de Fe; F5: Peróxido de hidrogénio – Matéria orgânica e alguns sulfuretos; F6: Tamm sob U.V. – Óxidos de Fe cristalinos; F7: Água régia – Sulfuretos resistentes e parcialmente os silicatos.....	76
Figura 4.30 - Distribuição das percentagens de extração de Cu pelas diferentes fases suporte. F1: Água – fases solúveis; F2: Acetato de amónio – catiões de troca e carbonatos; F3: Cloridrato de Hidroxilamina – óxidos de Mn; F4: Tamm no escuro – Amorfos de Fe; F5: Peróxido de hidrogénio – Matéria orgânica e alguns sulfuretos; F6: Tamm sob U.V. – Óxidos de Fe cristalinos; F7: Água régia – Sulfuretos resistentes e parcialmente os silicatos.....	77
Figura 4.31 - Distribuição das percentagens de extração de Fe pelas diferentes fases suporte. F1: Água – fases solúveis; F2: Acetato de amónio – catiões de troca e carbonatos; F3: Cloridrato de Hidroxilamina – óxidos de Mn; F4: Tamm no escuro – Amorfos de Fe; F5: Peróxido de hidrogénio – Matéria orgânica e alguns sulfuretos; F6: Tamm sob U.V. – Óxidos de Fe cristalinos; F7: Água régia – Sulfuretos resistentes e parcialmente os silicatos.....	77
Figura 4.32 - Distribuição das percentagens de extração de Mn pelas diferentes fases suporte. F1: Água – fases solúveis; F2: Acetato de amónio – catiões de troca e carbonatos; F3: Cloridrato de Hidroxilamina – óxidos de Mn; F4: Tamm no escuro – Amorfos de Fe; F5: Peróxido de hidrogénio – Matéria orgânica e alguns sulfuretos; F6: Tamm sob U.V. – Óxidos de Fe cristalinos; F7: Água régia – Sulfuretos resistentes e parcialmente os silicatos.....	78
Figura 4.33 - Distribuição das percentagens de extração de Pb pelas diferentes fases suporte. F1: Água – fases solúveis; F2: Acetato de amónio – catiões de troca e carbonatos; F3: Cloridrato de Hidroxilamina – óxidos de Mn; F4: Tamm no escuro – Amorfos de Fe; F5: Peróxido de hidrogénio – Matéria orgânica e alguns sulfuretos; F6: Tamm sob U.V. – Óxidos de Fe cristalinos; F7: Água régia – Sulfuretos resistentes e parcialmente os silicatos.....	79

Figura 4.34 - Distribuição das percentagens de extração de Zn pelas diferentes fases suporte. F1: Água – fases solúveis; F2: Acetato de amónio – catiões de troca e carbonatos; F3: Cloridrato de Hidroxilamina – óxidos de Mn; F4: Tamm no escuro – Amorfos de Fe; F5: Peróxido de hidrogénio – Matéria orgânica e alguns sulfuretos; F6: Tamm sob U.V. – Óxidos de Fe cristalinos; F7: Água régia – Sulfuretos resistentes e parcialmente os silicatos..... 79

Figura 4.35 – Projeção das amostras de água de escorrência e da ribeira de Pousadela no diagrama de Piper..... 83

Figura 4.36 – Classificação das amostras de água no diagrama de Ficklin..... 83

Índice de Tabelas

Tabela 2.1 – Classificação das minas abandonadas pertencentes à área dos polimetálicos – Grupo do Estanho e Volfrâmio (de acordo com o Estudo Base para a Reabilitação de Áreas Mineiras Degradadas, 2001).....	19
Tabela 3.1 – Tipologia das amostras de água e respetiva codificação.....	24
Tabela 3.2 – Valores da média, desvio padrão e RSD% dos resultados da CTC de amostras selecionadas e respetivas réplicas.....	29
Tabela 3.3 – Média, desvio padrão e RSD% dos resultados de MO nas amostras selecionadas e respetivas réplicas.....	30
Tabela 3.4 – Reagentes da sequência e respetivas fases extraídas (Cardoso Fonseca et al., 1999).....	32
Tabela 3.5 – Valores de referência utilizados para a definição de zonas contaminadas.....	37
Tabela 4.1 – Estatística descritiva do conjunto de dados analíticos considerando os elementos químicos Ag, Al, As, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cs, Cu, Fe, Ga, K, La, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Nb, Ni, P, Pb, Rb, S, Sb, Se, Sn, Sr, Ta, Th, Ti, Tl, U, V, W, Zn e Zr e pH, CE, CTC e MO num conjunto de 61 amostras.....	46
Tabela 4.2 – Correlações de Pearson relativas às variáveis dos solos analisadas.....	47
Tabela 4.3 – Intervalos de variação e teores médios dos elementos químicos das rochas aflorantes na área de estudo (Regoufe).....	49
Tabela 4.4 – Análises químicas médias da volframite e da cassiterite nos filões de quartzo de Regoufe (Favas, 2008).....	50
Tabela 4.5 – Análises químicas médias da arsenopirite, esfarelite e pirite dos filões de quartzo de Regoufe (óxidos em peso %) (Favas, 2008).....	51
Tabela 4.6 – Coordenadas das variáveis ativas, valores próprios e variância explicada nas quatro primeiras componentes principais. Apenas se apresentam as variáveis cujos pesos são superiores a 0,5.....	52
Tabela 4.7 – Tipo de distribuição dos elementos referentes à contaminação e valores de referência para diferentes países.....	55
Tabela 4.8 – Concentrações de fundo geoquímico calculados para solos sob a influência do granito de Regoufe e dos xistos, tendo em consideração os limites estabelecidos por Tukey (1997).....	71
Tabela 4.9 – Concentrações totais dos elementos As, Cd, Cu, Fe, Mn, Pb e Zn (valores em mg kg ⁻¹) nas amostras selecionadas para os ensaios de Extração Química Seletiva Sequencial (EQSS).....	74
Tabela 4.10 – Dados estatísticos relativos aos valores dos parâmetros físico-químicos e químicos das amostras de águas de superfície. Os valores dizem respeito à campanha de verão (n=7).....	80
Tabela 4.11 – Dados estatísticos relativos aos valores dos parâmetros físico-químicos e químicos das amostras de águas de superfície. Os valores dizem respeito à campanha de inverno (n=3).....	81
Tabela 4.12 – Matriz de correlação de Pearson tendo em consideração a matriz de dados.....	82

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

1.1. Introdução

Os metais/metalóides são os poluentes de natureza inorgânica mais tóxicos e, por isso, frequentemente designados elementos potencialmente tóxicos (EPT). Estes podem resultar de fontes naturais (meteorização das rochas ou minerais, erupções vulcânicas e fogos florestais) ou fontes antropogénicas (queima de combustíveis fósseis, atividades extrativas, fundição de minérios metálicos e indústrias metalúrgicas, resíduos municipais, produção e uso de fertilizantes e pesticidas, entre outros) (Adriano, 2001; Siegel, 2002; Callender, 2004).

Os contributos de fontes antropogénicas intensificaram-se fortemente a partir da Revolução Industrial e excedem, em muitos casos e em várias ordens de magnitude, a entrada de EPT no ambiente por via natural (Adriano, 2001). Deste modo, a atividade humana tem vindo a alterar a distribuição e forma destes elementos nos mais variados compartimentos ambientais e, consequentemente, a sua toxicidade para os organismos vivos (Traina & Laperche, 1999).

No caso particular deste trabalho interessa destacar a atividade mineira, a qual, apesar de essencial ao desenvolvimento da qualidade de vida das sociedades, gera impactes substanciais no ambiente (solos, sedimentos de corrente, águas superficiais e subterrâneas e vegetação) e na saúde humana e de animais.

Estas más práticas do passado, em países como o nosso, são ainda registadas atualmente em muitos países subdesenvolvidos, ou em países com economias emergentes, onde a falta de regulamentação mineira e a deposição não controlada dos rejeitos mineiros continua a causar danos ambientais graves (Lottermoser, 2007). Conforme referido por Hodges (1995), a exploração de recursos minerais em países subdesenvolvidos pode ser promissora na melhoria das condições de vida. Contudo, se tal facto não for acompanhado de reformas estruturais, e mesmo de uma redução da densidade populacional, os problemas sociais permanecerão. Neste contexto, as questões ambientais passarão para um segundo plano e a degradação do ambiente permanecerá sem que alguma importância lhe seja dada.

De facto, o crescimento populacional e o elevado desenvolvimento tecnológico que tem sido registados nas últimas décadas irão potenciar um aumento da exploração dos recursos minerais conhecidos e da procura de novas fontes de matérias-primas, à medida que as antigas se vão esgotando. Segundo Gordon et al. (2006), os stocks antropogénicos para alguns metais igualam já os stocks litosféricos e, estes últimos, parecem inadequados para sustentar os modelos atuais de desenvolvimento. Esta apreciação é muito relevante, na medida em que a crescente escassez de metais, concomitantemente com a subida dos preços dos mesmos, poderá tornar viável a exploração de muitos jazigos, considerados até à data economicamente inviáveis. Consequentemente, aumentará a quantidade de resíduos mineiros, visto que a mineração terá de ser maior, embora obtendo-se uma quantidade de concentrados metálicos menor (Lottermoser, 2007).

Por outro lado, a acessibilidade aos recursos minerais poderá vir a ser diminuída por fatores inerentes à competição pelo uso do território, como é exemplo a necessidade de aumento das áreas de cultivo para fazer face ao crescimento demográfico. Isto poderá culminar em explorações locais mais exaustivas, ou mesmo na reabertura de minas já encerradas. Este aspeto poderá ser vantajoso, na medida em que poderá ser reduzida a migração de EPT para o ambiente, em resultado de um maior reaproveitamento do minério e de subprodutos metálicos associados à mineralização principal. Contudo, e apesar de os métodos de exploração serem cada vez mais eficientes, este maior refinamento do minério poderá também desencadear um incremento na dispersão dos contaminantes metálicos, por aumento da superfície de exposição dos rejeitos (moagens a granulometrias mais finas), ou mesmo pelos métodos químicos de separação e dissolução das matrizes dos minerais onde se encontram inclusos os metais.

Os minerais metálicos primários, quando expostos às condições de superfície (ambiente oxidante, baixas pressões e temperaturas, interação com microrganismos, etc.), muito diferentes daquelas que presidiram à sua génese, são facilmente alterados. Para além do pH e das condições redox, outros fatores que influenciam a dissolução mineral são: a pressão parcial do CO₂; as condições de equilíbrio; o teor de matéria orgânica; a temperatura; o clima; a composição química do mineral; a presença de iões com diferentes estados de oxidação na estrutura cristalina; o tamanho e a deformação dos cristais; e a presença de iões nas soluções capazes de complexar os produtos de dissolução ou de ocuparem os sítios disponíveis na superfície mineral (Sherlock et al., 1995). No seguimento deste processo, os metais/metaloídes são libertados das estruturas cristalinas dos minerais primários e um conjunto de processos biogeoquímicos vão determinar o percurso destes nas novas condições e na troca destes com os vários compartimentos dos ecossistemas.

A consciencialização para as questões ambientais tem levado à implementação de medidas mais responsáveis e exigentes no modo de operação das indústrias extrativas com vista à melhoria das medidas de proteção ambiental, particularmente nos países mais desenvolvidos (Lottermoser, 2007). No caso europeu existe um conjunto de legislação específica para este setor, a qual já foi transposta para o contexto nacional (Ribeiro, 2013), mas no passado isto não se verificava. O minério era extraído quase sem nenhuma medida de prevenção ou retenção, particularmente no que se referia aos rejeitos mineiros que se acumulavam em escombreyras a céu-aberto, permitindo que os poluentes se dispersassem para as áreas envolventes à mina. Por outro lado, quer pela intensa exploração registada nestes jazigos que levou ao esgotamento das reservas dos mesmos, quer pelas flutuações dos preços dos metais nos mercados mundiais que tornou economicamente inviável a exploração de muitos jazigos, muitas das minas encerraram. Em grande parte dos casos, esse encerramento conduziu a situações concretas de abandono, sem a existência de qualquer plano de recuperação ambiental, um pouco por todo o mundo (Santos Oliveira et al., 2002; Lottermoser, 2007).

O solo é um sistema muito complexo e heterogéneo constituído por uma matriz sólida, uma líquida e uma gasosa, o que faz dele um setor chave para os outros ecossistemas terrestres (Bradl,

2004). Por conseguinte, as elevadas concentrações de EPT nos solos representam um dos problemas ambientais mais graves em áreas mineiras abandonadas (Thornton, 1996), em grande parte resultante do carácter não biodegradável e bioacumulativo dos EPT.

Ao longo da cadeia alimentar, quando certos limites da concentração de EPT são ultrapassados, efeitos de toxicidade podem manifestar-se nos organismos vivos e, em particular, afetar os humanos (Calabuig, 2004; Chen et al. 2005; Nabulo et al., 2006; Chen et al. 2010; Luo et al. 2012). No entanto, a vigência de condições desfavoráveis ao desenvolvimento de vida nestes solos não resulta apenas dos níveis de concentração anómalos, mas também das deficientes características físicas e mecânicas destes solos, originadas pelo contributo substancial de materiais das escombrelas. A falta de coesão destes solos torna-os altamente suscetíveis à erosão pelos agentes atmosféricos e à lixiviação de muitos nutrientes, e mesmo EPT, em parte promovida pela elevada acidez de muitos destes solos (Vega et al., 2006).

No solo os elementos podem encontrar-se em formas mais móveis e mais biodisponíveis (presentes na solução do solo, ou como iões de troca em fases orgânicas e inorgânicas), ou em formas mais imóveis (fixados ou precipitados em fases orgânicas e inorgânicas do solo) (Adriano, 1986). Os processos que determinam mudanças na mobilidade, na biodisponibilidade e na toxicidade dependem da distribuição cinética estabelecida entre a solução do solo e as fases sólidas do mesmo (Barona et al., 1995; Han et al., 2001).

Nesta transferência dos EPT entre uma fase líquida e uma fase sólida, a adsorção surge como o principal processo responsável pela sua acumulação nos solos, a qual depende do pH, composição do solo, do tipo, especiação e competição das espécies iónicas envolvidas, e do tempo (Bradl, 2004). Inicialmente, os EPT tendem a ser rapidamente retidos pelas fases sólidas do solo, mas um conjunto de reações mais lentas e subsequentes tende a determinar o percurso destes no solo (Han and Banin, 1997; 1999).

A capacidade de adsorção dos EPT pelo solo é tão relevante em termos de contaminação, como nos processos de remediação. Apesar de em muitos casos não ser possível a remoção destes elementos de determinado local, alguns dos processos de contaminação podem ser reversíveis. Globalmente, estes processos envolvem a transformação de espécies tóxicas reativas em formas sólidas geoquimicamente mais estáveis, por meio de reações de precipitação e/ou de adsorção, reduzindo assim a sua biodisponibilidade (Traina & Laperche, 1999). Muitas tecnologias de remediação de solos estão hoje disponíveis e englobam tratamentos físicos, químicos ou biológicos (Adriano, 2001).

A compreensão dos processos de contaminação a longo prazo exige um sólido conhecimento dos fatores que controlam essa libertação, dispersão e mobilidade dos EPT (Lottermoser, 2007). Neste sentido, o estudo de cenários mineiros do passado continuam a ser bons casos de estudo para compreensão dos processos de contaminação por metais/metaloídes.

Exemplo concreto de um destes casos é o da mina de Regoufe. O volfrâmio, muito procurado durante a 2ª Guerra Mundial para produção de material bélico, e daí a sua elevada cotação na altura, possibilitou uma intensa exploração de minério nesta mina, a par de outras na mesma região (por exemplo, a mina de Rio de Frades). Países que se encontravam em guerra, caso da Alemanha e da Inglaterra, possuíam empresas de extração mineira a poucos quilómetros de distância num país neutro como Portugal. Findo o conflito mundial, a procura de volfrâmio decresceu significativamente e, em consequência disso, a mina de Regoufe encerrou a sua atividade em meados da década de 70, deixando a respetiva mina numa situação de abandono generalizado. Os resíduos mineiros depositados à superfície, sem qualquer contenção ou tratamento, ainda hoje lá se encontram expostos às condições atmosféricas. As características intrínsecas dos materiais constituintes das escombreyas, nomeadamente a sua baixa coesão, facilita a sua dispersão pelas águas e pelo vento para as áreas envolventes (Querol et al., 2000; Razo et al., 2004; Moreno et al., 2007; Navarro et al., 2008), causando a contaminação de águas e solos, em parte usados pelas populações locais.

Em 2001, um estudo realizado pela EDM (ex-EXMIN) fez a inventariação e caracterização de todas as áreas mineiras degradadas do país, de modo a poder-se iniciar a sua reabilitação a nível ambiental (contenção dos resíduos mineiros) e a nível da segurança (relacionada com degradação das infraestruturas mineiras, galerias e poços, entre outros). Apesar da mina de Regoufe constar das áreas mineiras degradadas a reabilitar, ainda não foi alvo de nenhuma intervenção até à data.

Assim, este trabalho teve por principal objetivo a análise de solos e águas na área mineira de Regoufe, para se avaliar o impacto ambiental na zona e estimar os potenciais riscos para a saúde das populações que habitam nas imediações da mina.

Os resultados obtidos neste estudo, e noutros similares, poderão ajudar no desenvolvimento de medidas capazes de responder a estes desafios ambientais, em cenários de exploração mineira que são inevitáveis no garante do desenvolvimento. Deste modo, valorizando o verdadeiro conceito de sustentabilidade, ou seja, a existência concomitante de uma indústria capaz de satisfazer as necessidades do presente, mas sem causar prejuízos ambientais graves que afetem as gerações futuras. De contrário, haverá uma deslocalização destas problemáticas para zonas do globo onde há uma menor sensibilização para as mesmas e, cujas consequências, poderão ser ainda mais gravosas (Nriagu, 1990).

CAPÍTULO 2

DESCRIÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO

2.1. Enquadramento geográfico e geomorfológico

A mina de Regoufe (Figura 2.1) localiza-se na freguesia de Covelo de Paivô, no concelho de Arouca, distrito de Aveiro, região do centro-norte de Portugal, mais concretamente na fronteira entre as províncias do Douro Litoral e da Beira Alta. Esta área enquadra-se no quadrante NE da folha 13-D (Oliveira de Azeméis) e numa pequena área do quadrante NW da folha 14-C (Castro Daire) da Carta Corográfica de Portugal, na escala 1:50000, (Instituto Geográfico e Cadastral, 1960). Integra, também, a parte das folhas 155 e 156 à escala 1:25000, da Carta Militar de Portugal (Instituto Geográfico do Exército, 2001).

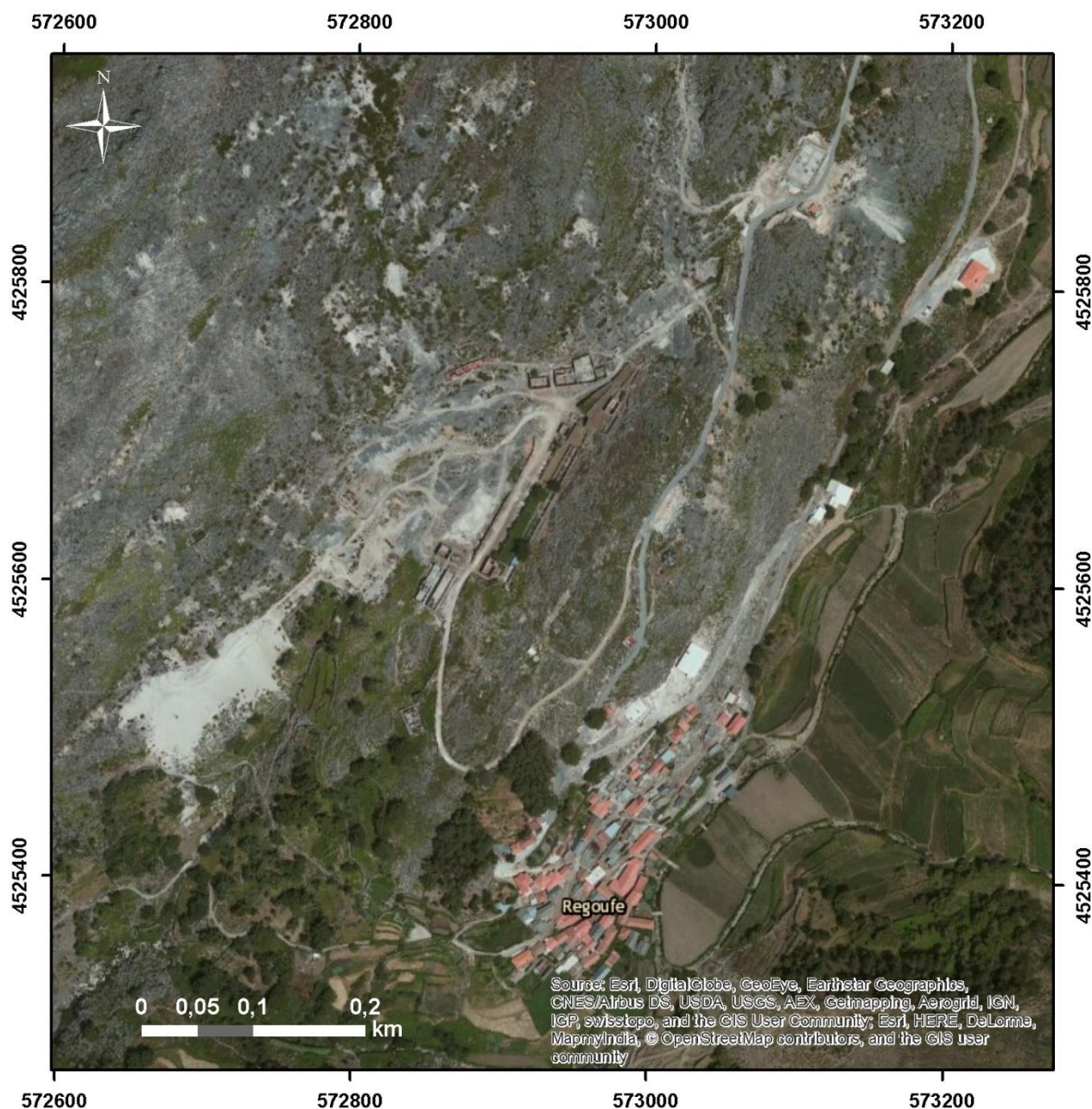


Figura 2.1 - Imagem aérea da área mineira de Regoufe (Coordenadas UTM; Datum WGS84 – Fuso 29).

Geomorfologicamente, Regoufe situa-se numa região de relevos acidentados, dominado pelo maciço da Gralheira (Girão, 1922; Ribeiro et al., 1943; *in* Favas, 2008), onde contrastam topografias mais suaves como os planaltos da Serra da Coelheira e da Serra de São Macário (Tavares, 2006). É nas encostas de um destes planaltos que se encontra a aldeia de Regoufe a uma cota aproximadamente de 650 metros (Figura 2.2).



Figura 2.2 - Pormenor da área mineira de Regoufe (Fonte: Google Earth).

A rede de drenagem da região é densa e bem hierarquizada, com os rios e ribeiros encaixados em vales estreitos e sinuosos. O rio Paivô é o mais importante curso de água da região. Outros cursos de água de menor extensão são o rio de Frades, os ribeiros de Drave, de Regoufe, de Paivô, da Pena Amarela e de Moldes.

2.2. Clima

A área de Regoufe caracteriza-se por ter uma precipitação média anual de 1487 mm, com ocorrência de dois períodos climáticos distintos: (a) o período húmido, que abrange os meses de Setembro a Junho, com os valores máximos de precipitação nos meses de Dezembro e Janeiro; (b) e o período seco nos meses de Julho e Agosto (Figura 2.3).

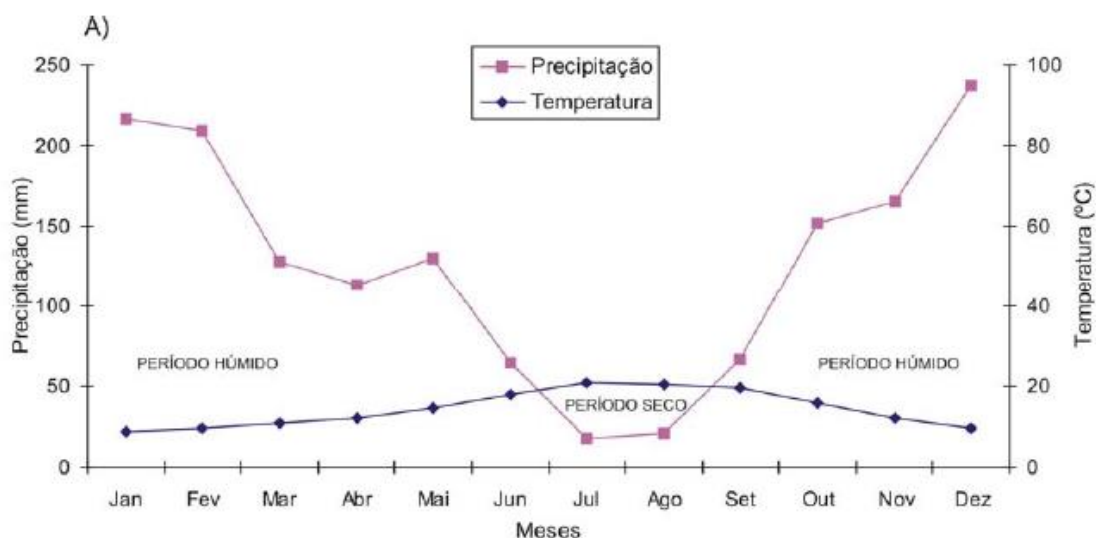


Figura 2.3 - Variação da média anual da temperatura e precipitação. Classificação dos períodos de acordo com Gaussen, referentes aos anos de 1965 a 1995 (estação climatológica de Arouca) (Retirado de Favas, 2008).

2.3. Enquadramento geológico

2.3.1. Enquadramento geológico regional

A Península Ibérica tem como materiais aflorantes dois grandes conjuntos: o fragmento mais contínuo do soco Hercínico (ou Varisco) europeu (Maciço Hespérico ou Maciço Ibérico), que aflora predominantemente na sua parte ocidental, formado por materiais pré-câmbrios e paleozóicos apresentando uma zonalidade em relação a várias características paleogeográficas, tectónicas e metamórficas (Ribeiro et al., 1979; Ribeiro, 2006), e os materiais do Mesozóico e Cenozóico, afetados ou não pela deformação alpina.

Lotze (1945) dividiu o Maciço Ibérico em seis setores, os quais sofreram adaptações posteriores com os trabalhos de Julivert (1983) e Farias et al. (1987). Assim o esquema geotectónico da Península Ibérica atualmente aceita baseia-se nas seguintes divisões (Figura 2.4): Zona Cantábrica, Zona Astúrico Ocidental Leonesa, Zona Centro Ibérica, Zona Galiza-Trás-os-Montes, Zona Ossa-Morena e Zona Sul Portuguesa.

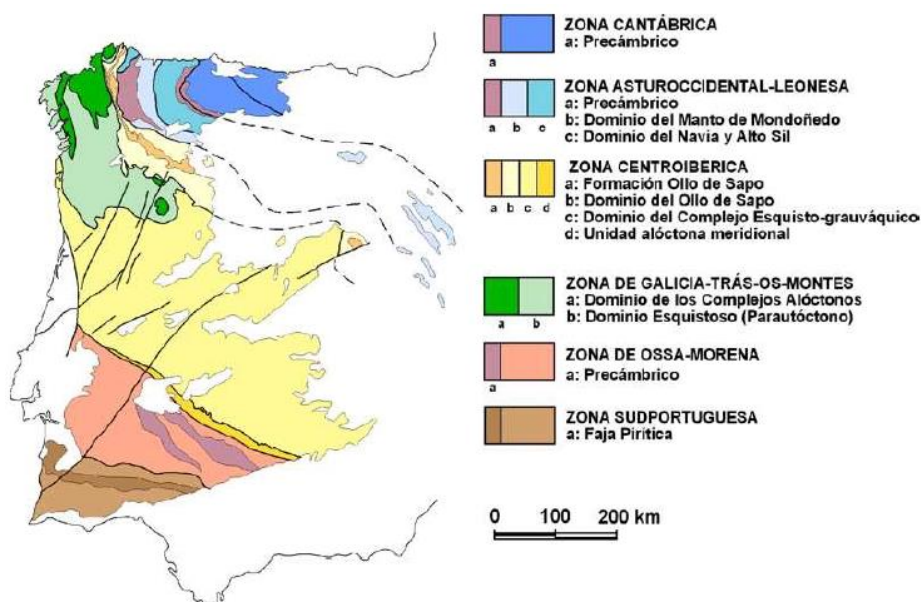


Figura 2.4 - Divisão geotectónica do Maciço Ibérico segundo Farias et al. (1987) (extraído de Vera, 2004)

As minas de Regoufe localizam-se na Zona Centro Ibérica (ZCI). A ZCI é constituída por formações autóctones, com idades compreendidas entre o Pré-câmbrico e o Devónico Inferior, geralmente agrupadas em duas megassequências: uma ante-ordovícica e outra pós-câmbrica. Na região de estudo predomina a megassequência ante-ordovícica, o Super Grupo Dúrico-Beirão, também designado por Complexo Xisto-Grauváquico (CXG) (Carrington da Costa, 1950; Teixeira, 1955).

O Super Grupo Dúrico-Beirão é constituído por uma espessa sequência de metapelitos e metagrauvaques que incluem algumas intercalações de níveis de metaconglomerados e rochas carbonatadas de idade neoproterozóica, sobre o qual assentam discordantemente as formações do Ordovícico. Atualmente, em Portugal, esta sequência é dividida em Grupo do Douro e Grupo das Beiras (Sousa, 1982), sendo que o primeiro aflora na metade Norte de Portugal, enquanto o segundo se estende na metade Sul.

Na ZCI o metamorfismo é muito variável desde praticamente nulo, correspondente à zona de clorite, até à zona da silimanite. O máximo grau de metamorfismo encontra-se no Norte de Portugal, enquanto o resto da ZCI é de baixo grau metamórfico (Julivert et al., 1972). As áreas que apresentam grau médio a alto de metamorfismo estão relacionadas com a intrusão de granitoides (Martínez et al., 1990; Valle Aguado et al., 1993).

A ZCI é o segmento da Cadeia Varisca onde as rochas graníticas afloram em maior extensão e apresentam uma maior diversidade tipológica. De acordo com critérios tectono-metamórficos, os granitóides variscos do norte de Portugal podem ser divididos em duas grandes categorias: os granitos mais antigos (Older) e os granitos mais recentes (Younger) (Schermerhorn, 1956; Oen 1958; 1970). Os granitos Older são concordantes com as estruturas hercínicas regionais e estão instalados em níveis relativamente profundos da crosta, ocupando, geralmente, os núcleos das antiformas da deformação D3. Os granitos Younger constituem complexos intrusivos zonados,

formando por vezes maciços circunscritos, discordantes com as estruturas regionais e instalados em níveis superficiais da crosta, os quais geraram auréolas de metamorfismo de contacto.

O plutonismo granítico de idade varisca decorreu em estádios tardios da orogenia estando preferencialmente relacionado com a fase D3. De acordo com Ferreira et al. (1987) os granitoides variscos podem ser divididos em quatro grandes grupos: ante-D3, sin-D3, tardi-D3 e pós-D3. Os granitoides ante-variscos, ou Oldest, correspondem a granitoides do Proterozóico Superior ao Paleozóico Inferior. Os granitoides sin-D3, ou Older, têm como fácies comuns leucogranitos e granitos de duas micas, com deformação variável, bem como, granodioritos e granitos biotíticos, também com deformação variável. Os granitoides tardi a pós-D3, ou Younger, têm como fácies mais comuns os granitos biotíticos, biotítico-moscovíticos e de duas micas, por vezes porfiróides, bem como gabros, dioritos, monzodioritos quartzíticos e granodioritos.

2.3.2. Enquadramento geológico local

A região de Regoufe caracteriza-se pela ocorrência de litologias correspondentes a metassedimentos, pertencentes ao Super Grupo Dúrico-Beirão, e rochas graníticas, com particular destaque para o granito de Regoufe (Figura 2.5).

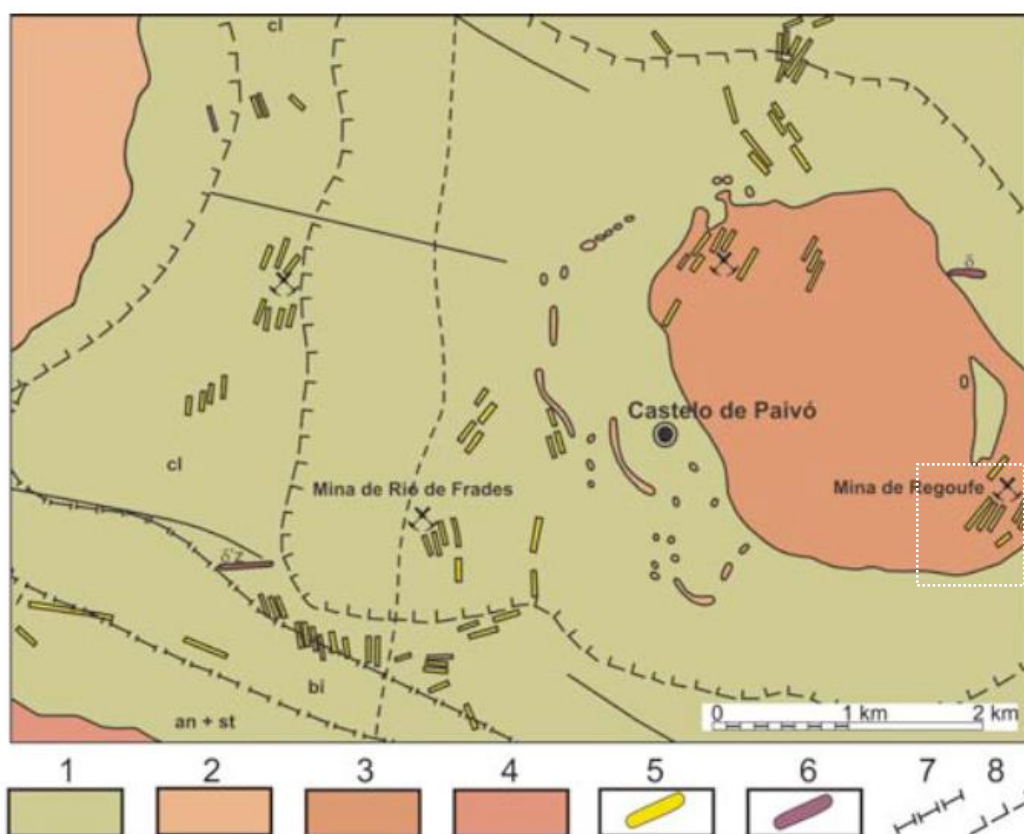


Figura 2.5 - Mapa geológico da região de Regoufe (adaptado da Folha 13-D, Oliveira de Azeméis, da Carta Geológica de Portugal à escala 1:50000): 1 - Super Grupo Dúrico-Beirão; 2 - Quartzodiorito biotítico (Maciço de Arouca); 3 - Granito de Regoufe; 4 - Granito da Serra de Freitas; 5 - Filões de quartzo; 6 - Doleritos (δ) e rochas básicas anfibolitizadas ($\delta'z$); 7 - Isógrada de metamorfismo regional; 8 - Isógrada de metamorfismo de contacto (retirado de Correia et al., 2012). A tracejada apresenta-se a área em estudo

As unidades metassedimentares são constituídas por: Super Grupo Dúrico-Beirão, a unidade mais antiga; a sequência ordovícica que assenta em discordância com o anterior; e a unidade mais recente, os conglomerados e arenitos do Carbonífero Superior, de fácies continental e características pós-orogénicas (Sluijk, 1963).

De acordo com Mendes (1997) as rochas metassedimentares do Super Grupo Dúrico-Beirão, que ocorrem na área em questão, são essencialmente psamíticas (metaquartzo-arenitos, metaquartzovaques, metagrauvaques feldspáticos) e pelíticas de composição bastante aluminosa, como se verifica pela presença de cristais de andaluzite, de estauroлите, de distena e de silimanite. Nestas formações a zonalidade metamórfica está bem definida e regista-se a presença de uma importante rede filoniana de veios de quartzo.

O granito de Regoufe, com idade 280 ± 8 Ma (Pinto, 1985), forma um pequeno plutão que aflora numa extensão de aproximadamente 6 km². Atualmente, e de acordo com o nível de erosão, o maciço granítico tem uma forma ligeiramente circular e alongada segundo a direção NW-SE, similar às estruturas de 4ª fase de deformação (pós-D3) (Tavares, 2006). O granito porfiróide de Regoufe, assim como os pórfiros e aplitos dispostos em anel, a oeste do pequeno maciço, foram estudados por Sluijk (1963) que os considerou alcalinos, sódicos, com moscovite. A análise petrográfica desta rocha revelou tratar-se de um granito porfiróide com megacristais de microclina, geralmente com intercrescimentos pertíticos com albite, numa matriz de albite, quartzo e moscovite (Sluijk, 1963; Pinto, 1985). A apatite, o zircão, a ilmenite, a monazite e o rútilo ocorrem como minerais acessórios; a turmalina, a biotite e a arsenopirite também ocorrem em certas partes do maciço (Favas, 2008).

Segundo Vriend et al. (1985), este maciço apresenta variação composicional e textural de oeste para este. O granito moscovítico de grão médio com albite domina nas partes norte e oriental do maciço, onde também se encontra mineralizado com sulfuretos, nomeadamente arsenopirite. O granito de duas micas porfiróide ocupa a parte ocidental, apresentando abundância de biotite e turmalina, assim como de megacristais de feldspato potássico. Intrusões de pequenos corpos de natureza granítica são relativamente abundantes, constituindo, por vezes, filões que afloram nos metassedimentos localizados na auréola de metamorfismo de contacto, sobretudo a oeste do maciço de Regoufe (Sluijk, 1963).

Segundo Favas (2008) os filões de quartzo são frequentes em toda a área e ocorrem a preencher diversos sistemas de fracturas. Porém, verificam-se alinhamentos preferenciais, nomeadamente, seguindo as xistosidades das rochas encaixantes ou subordinadas a fracturas de direcção NE-SW. Há também filões de quartzo sub-horizontais a ocupar fendas de tracção resultantes, certamente, do modelo de dobramento, correspondente à segunda fase de deformação hercínica (D2) (Pereira et al., 1980). Os filões dependentes dos maciços de Regoufe e Arouca são, provavelmente, tardi-hercínicos; já para os restantes filões é difícil precisar a sua idade. Associadas aos filões de quartzo existem mineralizações de estanho e volfrâmio localizadas no próprio granito de Regoufe e com ele relacionadas.

2.3.3. Tipos de solos

De modo geral, os solos presentes em Portugal Continental são jovens e pouco desenvolvidos. As suas características refletem, em muitos casos, a natureza das rochas subjacentes, enquanto noutros casos evidenciam mais a ação do relevo ou do clima. Na área de Regoufe dominam solos derivados de granitos do tipo Cambissolos Úmbricos, aos quais por vezes se associam Luvisolos (Carta de Solos de Portugal à escala 1:1.000.000, 1971) (Figura 2.6). O horizonte A destes solos é relativamente espesso (10-30 cm ou superior), franco-arenoso ou vice-versa e com elevado teor em matéria orgânica. O horizonte B (Bw) é franco-arenoso e o horizonte C, arenoso e profundo assenta sobre a rocha-mãe (R) (Favas, 2008).

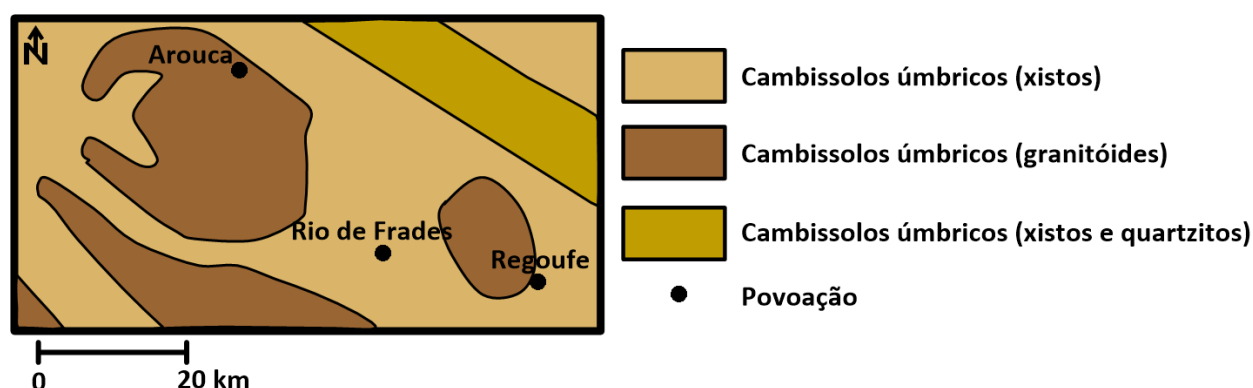


Figura 2.6 - Carta de solos simplificada da área envolvente à zona de estudo (adaptada da Carta de Solos de Portugal à escala 1:1.000.000, 1971) (retirado de Favas, 2008).

2.4. Vegetação

A área da mina de Regoufe enquadra-se num aspeto florístico dominado pelo domínio fitogeográfico oroatlântico, no entanto com influência sub-atlântica e atlântica (Favas, 2008). É caracterizada pela existência de diversos tipos de árvores, exemplificados no seguinte esquema, com a respetiva cota (Figura 2.7).

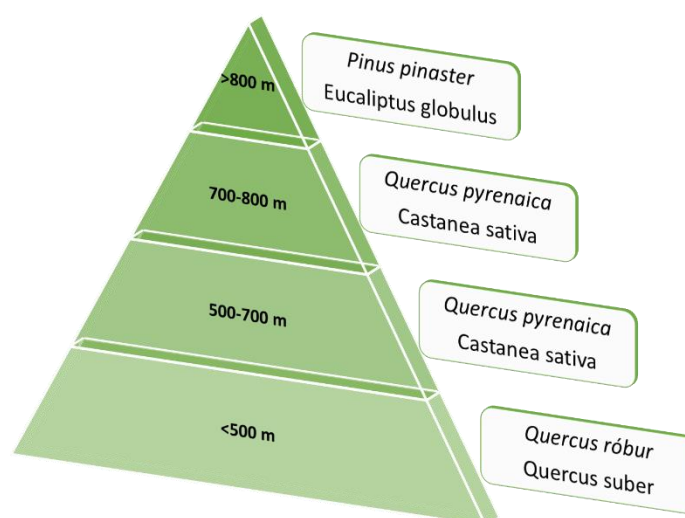


Figura 2.7 - Distribuição da vegetação pelas diferentes altitudes (Pedrosa, 1988).

Os elementos arbustivos-arbóreas são dominados pelo azevinho (*Ilex aquifolia*) e tramazeira (*Sorbus aucuparia*) (Favas, 2008). Como elementos sub-arbustivos tem-se (Favas, 2008):

- Urzes (*Erica australis*, *Erica arbórea*, etc)
- Torga (*Calluna vulgaris*)
- Tojos (*Ulex europaeus* e *Ulex minor*)
- Sargaço (*Halimium allysoides*)
- Mirtilo (*Vaccinium myrtillus*)
- Carqueja (*Chamaespartium tridendatum*)
- Giesta piorneira (*Genista florida*)

2.5. Mineralização e atividade mineira

2.5.1. Paragénese da mina de Regoufe

O jazigo W-Sn de Regoufe localiza-se na parte sudeste do maciço granítico, numa área de ocorrência quer do granito moscovítico e com albite de grão médio, quer de granito porfiróide de duas micas (Vriend et al., 1985; Van Gaans et al., 1990).

Do estudo conduzido por Sluijk (1963) acerca do contexto mineralógico e geoquímico dos filões da mina de Regoufe conclui-se que, em termos da mineralização existente no jazigo, a volframite $[(\text{Fe},\text{Mn})\text{WO}_4]$ é o minério mais abundante com grande expressão nos filões de quartzo mais recentes. A volframite presente nos filões de quartzo é mais rica em Mn do que em Fe, ou seja mais próxima de uma componente hubnerítica (Sluijk, 1963; Favas, 2008).

A cassiterite (SnO_2) distingue-se em duas gerações, ocorrendo apenas nos filões de quartzo mais antigos. Os maiores cristais pertencem ao primeiro estágio enquanto os outros envolvem-se no quartzo de segunda geração.

Ocorrem ainda diversos sulfuretos, entre os quais arsenopirite (FeAsS), pirite (FeS_2) e esfarelite (ZnS). A arsenopirite é o sulfureto dominante e está associada à cassiterite. A esfarelite é o sulfureto dominante em alguns veios muito finos e apresenta algumas “exsoluções” de calcopirite. A pirite foi um dos últimos minerais a cristalizar e não é muito frequente, aparecendo apenas na fase principal de enchimento hipogénico dos filões. Outro sulfureto de ocorrência esporádica é a bismutinite.

Dos minerais silicatados e constituintes da ganga ocorrem o quartzo (SiO_2), a moscovite ($\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH},\text{Fe})_2$), o berilo ($\text{Be}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_6$) e a apatite ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH},\text{F},\text{Cl})_2$). Em resultado de alteração supergénica ocorrem ainda escorodite ($\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), limonite ($\text{FeO}(\text{OH}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$), autunite ($\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 10\text{--}12\text{H}_2\text{O}$) e bindheimite [$\text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{O}_6(\text{O},\text{OH})$] (Sluijk, 1963; Favas, 2008).

A sucessão paragenética compreendeu 3 estádios principais de deposição e reequilíbrio mineral (Sluijk, 1963): (a) no estágio 1 ocorreu a deposição de apatite, moscovite, cassiterite associada ao berilo, arsenopirite, esfarelite e volframite; (b) o estágio 2 é caracterizado pela deposição de

quartzo, cassiterite, volframite, bem como de sulfuretos (arsenopirite e esfarelite); (c) no último, estágio deu-se a deposição de quartzo e de volframite. A sequência deposicional fica completa com os minerais resultantes da fase hipogénica tardia, sendo eles o quartzo, a moscovite, a apatite, a pirite, a bismutinite, a bertrandite ($\text{Be}_4\text{Si}_2\text{O}_7$) e a caulinite ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$), e também com outros minerais resultantes de reações supergénicas, de reequilíbrio, como a autunite, escorodite, limonite e bindheimite.

2.5.2. Atividade Mineira

O complexo mineiro de Regoufe começou a ser estruturado em 1915, quando foi concedido o primeiro alvará de exploração para a mina de Poça da Cadela, situada junto à aldeia de Regoufe.

O apogeu da exploração mineira deu-se nos inícios dos anos 40 do século passado, já no decurso da Segunda Guerra Mundial, onde em 1941 foi constituída a Companhia Portuguesa de Minas, sob administração e capitais ingleses, pelo que ficou vulgarmente conhecida por “Companhia Inglesa” (Figura 2.8).



Figura 2.8 - Fotografias da mina de Regoufe em atividade no ano de 1944 (Fonte: Mindata.org).

Dado o posicionamento político do governo português à data, em relação à decisão de não participação de Portugal na Segunda Guerra Mundial, em 1944 a lavra foi suspensa, dado que a exploração de volfrâmio servia essencialmente os propósitos de produção de material bélico.

Em 1946 é retomada a exploração das minas que se prolonga até à década de 70, embora com menor rentabilidade e impacto social (Vilar, 1998; Silva & Ribeiro, 2006). Em 1990 extingue-se o direito de exploração por decreto-lei.

Estima-se que entre 1935 e 1951 foram extraídas 639000 toneladas de W e Sn das minas de Regoufe (Moura, 2005), através de lavra subterrânea que se distribuía por vários pisos. Contudo, as técnicas de processamento do minério eram muito pouco mecanizadas. A obtenção dos primeiros concentrados de minérios (separação do minério e do estéril) era feita por fragmentação manual até obtenção de um calibre desejável (Favas, 2008). Nas “separadoras”, o minério era moído e lavado em mesas, onde depois de seco era sujeito a um refinamento através de separadores eletromagnéticos (Vilar, 1998).

2.5.3. Impactes ambientais decorrentes da atividade mineira

O decréscimo da atividade mineira e o esgotamento das reservas de muitos jazigos minerais levou ao encerramento e abandono de uma grande parte das explorações mineiras do país. O encerramento destas criou graves problemas sociais e económicos, e o seu abandono comporta riscos para a segurança das populações. No entanto, um dos maiores e graves problemas são impactes ambientais. As antigas galerias das minas e as escombreiras permanecem durante décadas como fontes de contaminação das águas, sedimentos, solos e mesmo o ar, através da dispersão de metais pesados, materiais radioativos e escorrências ácidas, tornando estas áreas inférteis e afetando a vida vegetal e animal das regiões circundantes.

As minas foram classificadas de acordo com o seu grau de perigosidade, tendo em consideração os seguintes fatores (Oliveira et al., 2002): (a) geologia dos jazigos minerais; (b) os processos de extração e tratamento; (c) a forma, dimensões e estado atual dos resíduos resultantes da atividade mineira; (d) a rede hidrográfica e hidroquímica, bem como a utilização das águas; (e) ocupação do solo e utilização da terra por parte da população.

Um estudo de inventariação de áreas mineiras abandonadas (Estudo Base para a Reabilitação de Áreas Mineiras Degradadas, 2001) desenvolvido pela ex-EXMIN (atual EDM) permitiu a identificação de 175 áreas mineiras abandonadas prioritárias no que diz respeito aos impactes ambientais associados. Estas áreas mineiras foram agrupadas de acordo com a tipologia do minério explorado: Grupo dos Sulfuretos Polimetálicos Maciços (10); Grupo dos Metais Básicos (28); Grupo do Ouro (12); Grupo dos Minérios Radioativos (61); Grupo do Estanho e Volfrâmio (40); Grupo do Ferro e/ou Manganês (16); Grupo “Outros” (8).

Dado que um dos problemas nas áreas minerais abandonadas são os riscos inerentes à segurança de pessoas e bens, relacionados com o estado avançado de degradação das infraestruturas mineiras, tal como foi anteriormente referido, complementarmente à recuperação ambiental das antigas áreas mineiras degradadas, desenvolvem-se projetos para eliminar ou minimizar problemas relacionados com a segurança de infraestruturas da mina e das seções industriais associadas. Esta inventariação encontra-se relatada no documento “Avaliação de Segurança – Antigas Áreas Mineiras”, onde estão sinalizadas 133 áreas mineiras a requerer este tipo de intervenção.

A mina de Regoufe foi uma das áreas mineiras abandonadas identificadas nestes estudos, classificada no grupo do Estanho e Volfrâmio (Tabela 2.1), mas a qual ainda não foi objeto de qualquer plano de recuperação ambiental (Figura 2.9).

As infraestruturas existentes necessitam de vedações de proteção, bem como a entrada para as galerias. As águas provenientes dessas mesmas galerias são vertidas nas linhas de água mais próximas originando a contaminação das águas superficiais. As escombreiras, constituídas por materiais finos, não têm a devida cobertura e, conseqüentemente, por ação dos agentes atmosféricos estes materiais são transportados para as zonas circundantes, em particular para a

aldeia aí localizada, onde a agricultura é atualmente uma das atividades de subsistência da população aí residente.

Tabela 2.1 - Classificação das minas abandonadas relativas a mineralizações polimetálicas - Grupo do Estanho e Volfrâmio (Fonte: EDM)

Mina	Minério	Mina	Minério
Adória (N)	W – Sn	Mata da Rainha (C)	W – Sn
Almendreiras (N)	W – Sn	Montesinho (C)	Sn
Argemela (C)	Sn	Murçós (N)	W – Sn
Argozelo (N)	Sn – W	Ordes (N)	Sn – W
Barca d’Alva (N)	W – Sn	Peixeiro (C)	W
Bejanca (C)	W – Sn	Pintor (N)	W – As
Bessa (N)	Sn – W	Pousadela (N)	W
Borralha (N)	W	Regoufe (N)	W – Sn
Carris (N)	W – Mo	Ribeira (N)	W – Sn
Chãs nº3 (C)	W	Rio de Frades (N)	Sn – W
Covas	W	Santa Eulália (AA)	Sn – W – Ti
Cume (C)	Sn – W	Sarzedas (C)	W – Sb – Au
Fonte Santa (N)	W	S. Martinho de Angueira (N)	Sn – W
Freixo de Numão (N)	W – Sn	Segura (C)	Ba – W – Sn
Góis – Sra da Guia (C)	W	Serra de Bois (C)	Sn
Góis – Vale Pião (C)	Sn	Tarouca (N)	W – Sn
Gourim (C)	Sn	Torrão da Moita (N)	W
Ladeira dos Vinhos (C)	W – Sn – Qz	Tuela (N)	Sn
Lagares de Rebentão (C)	Sn – Nb – Ta – W	Vale de Gatas (N)	W – Sn
Massueime (C)	W – Sn – Li	Vieiros (N)	Sn

N – Zona Norte; C – Zona Centro; AA – Alentejo e Algarve



Figura 2.9 - Aspeto atual da degradação ambiental e paisagística das antigas minas de Regoufe.

O projecto e obra de intervenção na área mineira de Regoufe pretende a contenção dos resíduos mineiros dispersos e também a vedação do acesso à antiga infraestrutura edificada para

segurança das pessoas. O montante de investimento foi de 77.007€ (concluído em 2016), valor que também inclui os trabalhos nas minas de Rio de Frades (Fonte: EDM).

De entre as várias estratégias e métodos que podem ser aplicados para mitigar o impacto ambiental dos solos contaminados, causado pelas explorações mineiras, as mais comuns são:

- Cobertura e impermeabilização;
- Diluição de terrenos com solo não contaminado proveniente de outros locais;
- Adição de corretivos, no sentido de diminuir a mobilidade e biodisponibilidade dos contaminantes;
- Utilização de plantas para remoção ou estabilização dos contaminantes presentes no solo.

CAPÍTULO 3

MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Amostragem

A campanha de amostragem foi realizada em duas etapas, nos dias 9 de Fevereiro e 18 de Setembro de 2015, na área mineira de Regoufe, onde foram recolhidas um total de 61 amostras de solos e 10 amostras de águas superficiais. Em cada local procedeu-se ao registo das coordenadas de localização das amostras com um recetor de sinal de GPS e das observações consideradas relevantes.

Devido ao relevo acidentado da área de estudo a escolha dos locais de amostragem não se efetuou segundo uma malha regular, usualmente definida para amostragem de solos, mas teve em consideração a representatividade e dispersão de um número adequado de amostras de acordo com a dimensão da área de estudo previamente definida.

Na primeira campanha de solos recolheram-se 39 amostras de solo e na segunda campanha 22 amostras de solos. As amostras de solos foram colocadas em sacos individuais devidamente referenciados (Figura 3.1).

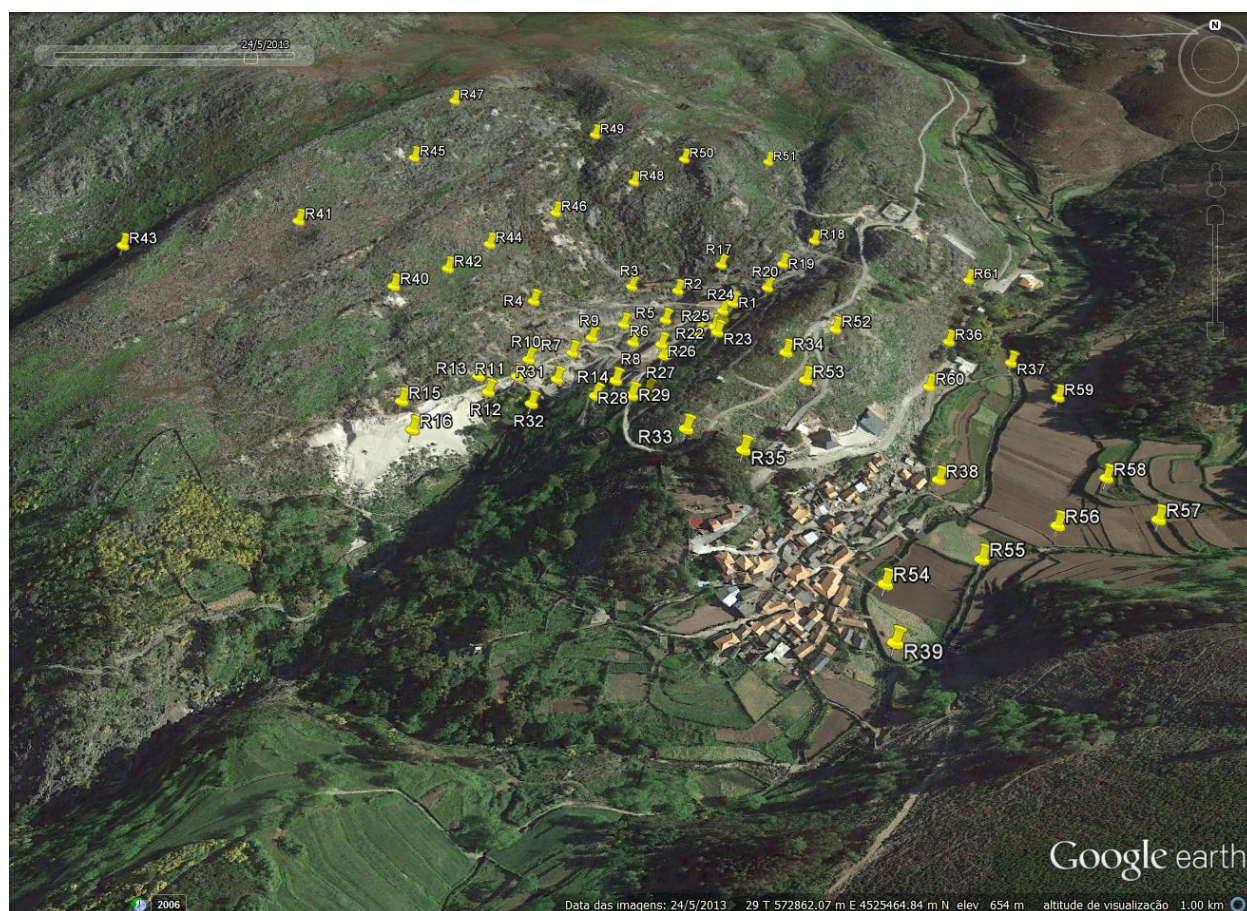


Figura 3.1 - Mapa de amostragem dos solos.

As amostras das águas foram recolhidas em duas campanhas, tal como referido anteriormente, correspondendo as 7 primeiras amostras (RA1 a RA7) ao um período húmido (amostras recolhidas na 1ª campanha), e as amostras RA8 a RA10 ao período seco (amostras recolhidas na 2ª campanha),

neste caso recolhidas nos mesmos locais das amostras RA1, RA6 e RA7, respetivamente (Figura 3.2).



Figura 3.2 - Mapa de amostragem das águas superficiais.

Na tabela 3.1 apresenta-se a tipologia das amostras de água e respectiva codificação.

Tabela 3.1 - Tipologia das amostras de água e respectiva codificação.

Código	Tipologia de amostra
RA1/RA8	Água de escorrência proveniente da galeria principal da mina
RA2	Água de escorrência de uma das galerias da parte superior da mina
RA3	Água de escorrência proveniente da galeria principal da mina (ponto mais a jusante)
RA4	Represa de água
RA5	Ribeiro de Pousadela
RA6/RA9	Ribeiro de Pousadela
RA7/RA10	Ribeiro de Regoufe

As amostras de águas (1L) foram armazenadas em garrafas de teflon previamente lavadas numa solução ácida de HNO_3 e devidamente enxaguadas em água destilada. As garrafas foram enchidas na sua totalidade para evitar a existência de ar nas mesmas e a consequente dissolução de gases (ex.: CO_2) na água, os quais podem alterar os valores de pH e condicionar a precipitação/dissolução de espécies em solução. Todas as amostras foram depois colocadas numa arca térmica

devidamente refrigerada com acumuladores de gelo para conservação das mesmas durante o transporte.

3.2. Preparação e tratamento das amostras

Após chegada ao laboratório, as amostras foram sujeitas a procedimentos de tratamento adequados a cada tipologia de amostra e ao método de análise a aplicar nas fases subsequentes.

3.2.1. Solos

As amostras de solos foram colocadas em tabuleiros devidamente identificados (Figura 3.3) e colocadas a secar numa estufa, à temperatura de 40°C, para eliminar o excesso de humidade. Optou-se por esta temperatura de secagem por ser a mais adequada, visto que a temperaturas mais elevadas pode ocorrer perdas de alguns elementos por volatilização.



Figura 3.3 - Disposição das amostras de solo para a secagem.

Após secagem e desagregação das amostras, procedeu-se à peneiração das mesmas para separação das frações granulométricas <2 mm e $<0,063$ mm. A peneiração a 2 mm foi feita manualmente em peneiros de plástico, sendo o material com granulometria superior a 2 mm descartado. Seguidamente cada amostra foi convenientemente misturada e, por quarteamento, foi obtida uma porção de amostra representativa da amostra inicial. Uma porção representativa de cada amostra (<2 mm) foi guardada num frasco, enquanto outra porção foi novamente peneirada, agora com recurso a um peneiro 0,063 mm da série ASTM e com auxílio de um agitador mecânico (Figura 3.4a).

Por fim, procedeu-se à moagem das amostras num moinho de ágata (Figura 3.4b) para homogeneização do tamanho das partículas de acordo com os seguintes procedimentos:

- Para análise química, pesaram-se cerca de 2 g de amostra moída com granulometria <2 mm;
- Para análise mineralógica, pesaram-se cerca de 5 g de amostra moída com granulometria $<0,063$ mm. A fração mais fina ($<0,063$ mm) foi escolhida para facilitar a definição dos picos obtidos por difração raios-X, referentes a minerais secundários presentes em quantidades mais reduzidas (ex.: minerais de argila, óxidos/hidróxidos, entre outros). Uma vez que estas amostras contêm grande quantidade de quartzo e, sendo este um mineral bem cristalino, os seus picos surgem com grande intensidade. Consequentemente, a intensidade dos picos de outros minerais reduz-se, dificultando a sua identificação. Dado que o quartzo é um mineral resistente

à erosão, em frações mais finas a sua quantidade também será menor, o que facilita a identificação de outras fases minerais com menor expressão.

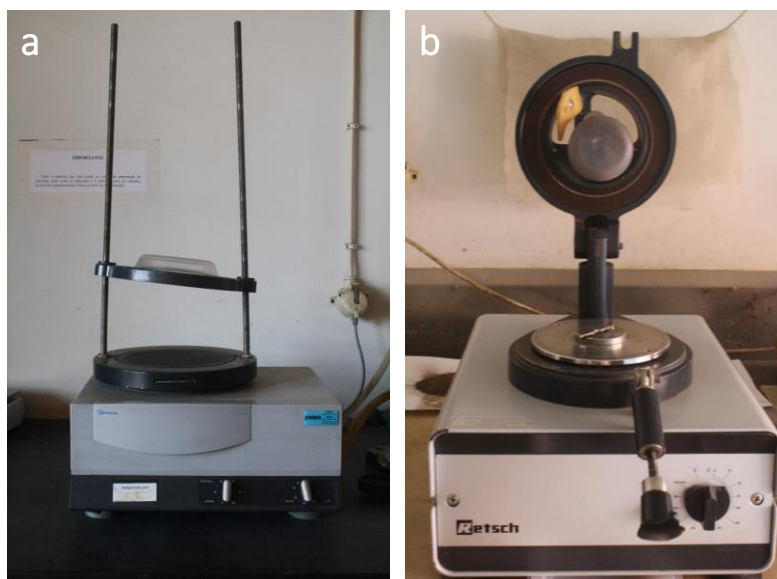


Figura 3.4 - Agitador mecânico de peneiros (a); Moinho de ágata (b).

Para extração química seletiva sequencial, pesaram-se cerca de 5 g de amostra não moída com granulometria <2 mm.

3.2.2. Águas superficiais

Após chegada ao laboratório, as amostras de águas foram colocadas no frigorífico ($\sim 4^{\circ}\text{C}$) para evitar alteração dos parâmetros físico-químicos e precipitações até à sua análise.

No dia seguinte procedeu-se a nova determinação dos valores de pH e de condutividade elétrica. Foram filtrados aproximadamente 100 ml de cada amostra utilizando um sistema de filtração asséptico Sterilfil e filtros Milipore de porosidade $<0,45\ \mu\text{m}$. Da fração filtrada de cada amostra foram separadas 2 subamostras. Uma subamostra (50 ml) foi acidificada com 1 mL de HNO_3 (65%) para análise de catiões, enquanto a outra não acidificada destinou-se para análise de aniões.

3.3. Métodos de análise

3.3.1. Parâmetros físico-químicos

Os equipamentos utilizados na medição dos parâmetros físicos-químicos nas amostras de solo e de água, nomeadamente, o pH, a temperatura e a condutividade elétrica foram os seguintes:

- (a) pH e temperatura – medidor HI 8014 da HANNA Instruments (Figura 3.5 a). O eléctrodo de pH foi previamente calibrado com soluções padrão de valores pH 4.01 e 6.86;

- (b) condutividade elétrica – condutivímetro Cole-Parmer (Modelo 1481-50) (Figura 3.5b), calibrado com uma solução padronizada de KCl com uma condutividade de $1413 \mu\text{S cm}^{-1}$, referente à temperatura de 25°C ;

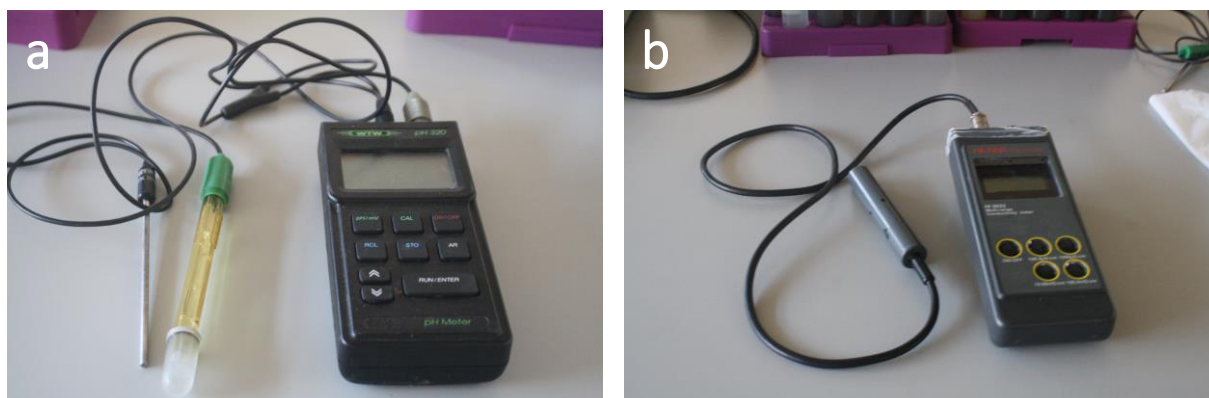


Figura 3.5 - Equipamentos utilizados na determinação dos parâmetros físico-químicos: medidor de pH e temperatura (a); condutivímetro (b).

A determinação dos valores de pH, temperatura e condutividade elétrica nas amostras de águas foi efetuada por medição direta no campo e no laboratório.

Nos solos a determinação dos parâmetros físico-químicos foi feita numa suspensão de solo em água (pH – H_2O) e numa solução de 0,01M de cloreto de cálcio (pH – CaCl_2) segundo uma proporção 1:5 ($V_{\text{solo}}/V_{\text{solução}}$) de acordo com a norma ISO 10390:1994.

O procedimento consistiu na pesagem de 5 g de cada amostra de solo, previamente seco, num tubo de centrifugação. Seguidamente adicionaram-se 25 ml da solução (água ou CaCl_2) e a mistura foi colocada a agitar durante 5 minutos num agitador mecânico rotativo. Após um período de repouso de 2h foram medidos o pH e a temperatura na suspensão, repetindo-se a medição passadas 24h. A determinação da condutividade elétrica apenas foi feita na mistura de solo com água.

Os valores de pH e de condutividade nas amostras de solo são apresentados no Anexo 1

3.3.2. Determinação da Capacidade de Troca Catiónica (CTC)

A capacidade de troca catiónica (CTC) refere-se ao volume de iões positivamente carregados que são trocados entre as partículas sólidas e as soluções do solo. Por conseguinte, está relacionada com a área da superfície específica e com o défice de carga das partículas sólidas. A CTC resulta do desequilíbrio das cargas elétricas, promovidas por substituições isomórficas, podendo influenciar fortemente determinadas propriedades dos minerais (Bertella et al., 2008).

No laboratório de Geoquímica do Departamento de Geociências da Universidade de Aveiro a CTC foi determinada com base no método proposto pela norma ISO 13536:1995 para todas as amostras de solos e ainda em 5 réplicas e 3 brancos.

O princípio do método consiste na saturação de uma porção de amostra com a solução de cloreto de bário tamponizada, seguida pela adição de um excesso de sulfato de magnésio que precipita o bário existente (em solução e adsorvido) sob a forma de sulfato de bário insolúvel, permitindo a ocupação dos locais dos iões de troca pelo magnésio. O excesso de magnésio é depois determinado por titulação.

Assim, o procedimento consistiu na pesagem de 2 g de cada amostra de solo (<2 mm) para tubos de centrifugação, onde foram adicionados 25 ml de solução de extração. De seguida as amostras foram agitadas durante cerca de 3 minutos, repousaram durante 5 minutos e foram novamente agitadas durante 3 minutos (Figura 3.6a), sendo nesta etapa que os catiões de bário trocam com os catiões de troca presentes no solo. Seguidamente procedeu-se à centrifugação das soluções (3500 rpm x 10 min) (Figura 3.6b) para separação dos sobrenadantes.

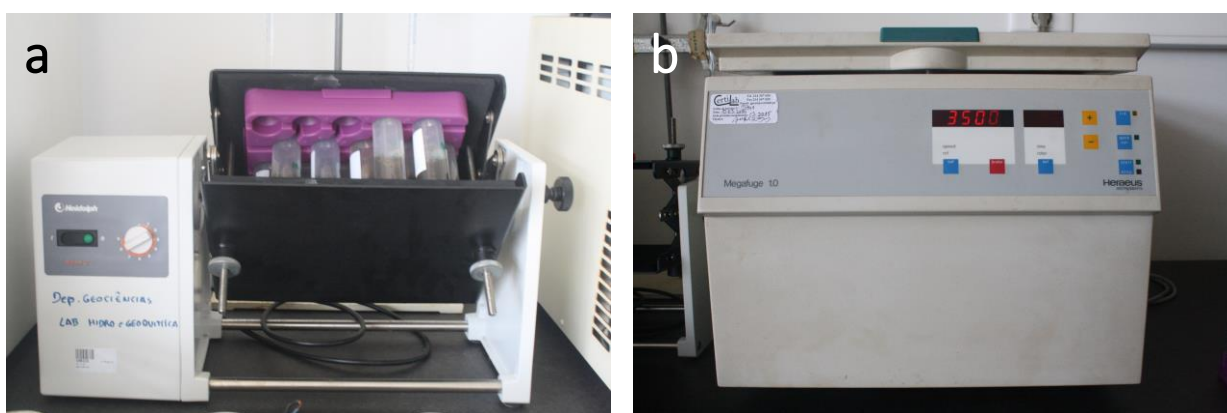


Figura 3.6 - Agitador mecânico rotativo (a); centrífuga (b).

Os precipitados foram lavados em 25 ml de água destilada, procedeu-se à agitação durante 3 minutos, seguido de centrifugação. Após decantação dos sobrenadantes os precipitados foram pesados para determinar a fração de água presente nos solos. Adicionaram-se de seguida 25 ml de MgSO_4 0,1N, agitou-se durante 5 minutos e, após centrifugação, os sobrenadantes foram filtrados. Titularam-se os extratos com EDTA 0,05N. Para esse efeito, transferiram-se 10 ml de extrato para um Erlenmeyer e adicionaram-se cerca de 10 ml de solução tampão $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ (pH=10) e 20 ml de água destilada a cada amostra. O indicador utilizado foi o Eriochrome Black T, adicionado em quantidade suficiente para obter uma cor púrpura (Figura 3.7a). A titulação com EDTA foi feita até se obter uma cor azul clara (Figura 3.7b).

Os valores da CTC, apresentados no Anexo 2, foram obtidos pela seguinte fórmula:

$$CTC = \frac{1}{m_{\text{sample}}} \times \left(250 - 10 \times \frac{N}{M} \times (25 + B - A) \right)$$

$CTC = \text{cmol}^+/\text{Kg}$; $m_{\text{sample}} = \text{massa do solo (g)}$; $N = \text{ml de EDTA usado na titulação}$; $M = \text{ml de EDTA usado no branco}$; $B - A = \text{quantidade de água na amostra de solo (ml)}$

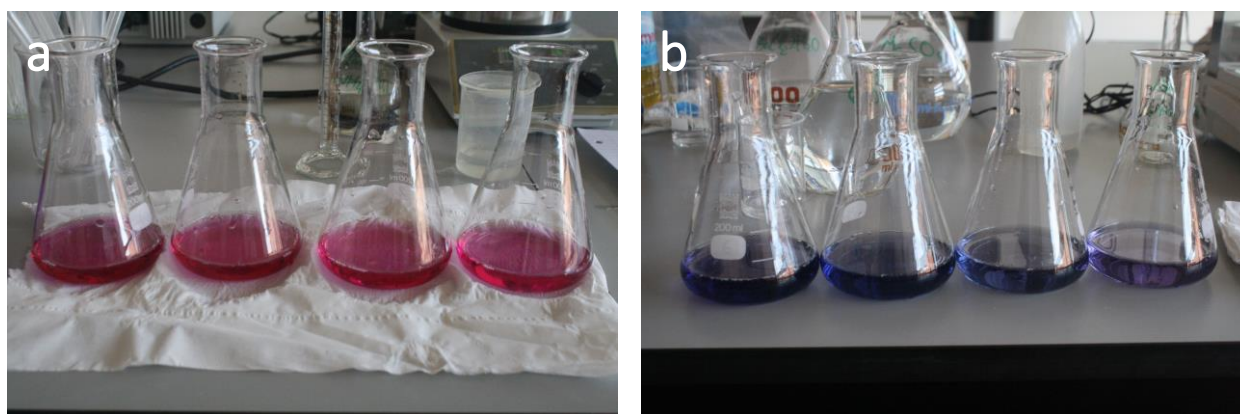


Figura 3.7 – Coloração das soluções de troca catiónica após (a) adição do indicador e (b) depois da titulação com EDTA.

Na tabela 3.2 apresentam-se os valores da média, desvio padrão e erro (RSD%) da CTC obtidos pelas amostras selecionadas e respectivas réplicas. De acordo com os resultados os valores de RSD variaram de 1 a 5%, o que são valores perfeitamente aceitáveis.

Tabela 3.2 - Valores da média, desvio padrão e RSD% dos resultados da CTC de amostras selecionadas e respectivas réplicas.

Amostras	Valores de CTC		Média	Desvio padrão	RSD %
R17/RD17	15,9	17,0	16,5	0,77	5
R28/RD28	25,9	26,4	26,2	0,30	1
R33/RD33	16,2	16,0	16,1	0,10	1
R55/RD55	23,3	24,5	23,9	0,85	4

3.3.3. Determinação da matéria orgânica (MO)

Os solos podem ser constituídos por uma grande variedade de materiais orgânicos, os quais podem influenciar as reações e a mobilidade dos elementos químicos no solo, pelo que a sua determinação é uma parte essencial na caracterização de um solo.

A matéria orgânica (MO) das amostras de solos (61 amostras e 6 réplicas) foi determinada no Departamento de Geociências da Universidade de Aveiro por perda ao rubro, com base no método descrito por Schumacher (2002).

Inicialmente, fez-se a pesagem de aproximadamente 7 g de cada amostra em cadinhos de porcelana (Figura 3.8), que foram de seguida colocadas a secar na estufa a 105°C durante 8 horas. Após este período, foram colocadas a arrefecer num exsiccador e depois pesadas. De seguida, procedeu-se à incineração das amostras numa mufla a 430°C durante 16 horas. Depois de retiradas da mufla e colocadas num exsiccador até arrefecerem foram novamente pesadas. O valor da percentagem de MO, apresentado no Anexo 2, foi obtido através da seguinte expressão:

$$\%MO = \left(\frac{\text{massa da amostra seca (105°C)} - \text{massa da amostra cinza (430°C)}}{\text{massa da amostra seca (105°C)}} \right) \times 100$$



Figura 3.8 - Cadinhos com amostras.

Os dados estatísticos obtidos das réplicas analíticas (RD) são apresentados na tabela 3.3. De acordo com os resultados obtidos os valores de RSD variaram entre 0,5 e 12,7% podendo ser considerados aceitáveis para o tipo de método considerado.

Tabela 3.3 - Média, desvio padrão e RSD% dos resultados de MO nas amostras selecionadas e respectivas réplicas.

Amostra	%MO	RD1	RD2	Média	Desvio Padrão	RSD%
R13	20,4	20,6	20,5	20,5	0,10	0,5
R35	17,5	18,1	22,0	19,2	2,44	12,7
R40	0,45	0,37	-	0,41	0,05	12,2
R50	17,5	16,6	-	17,1	0,66	3,9

3.3.4. Análise química

3.3.4.1. Análise química das amostras de solo

A análise química das amostras de solo foi realizada por espectrometria de massa acoplada a plasma indutivo (ICP-MS), no laboratório acreditado ACME Labs, após uma digestão ácida ($\text{HF-HClO}_4\text{-HNO}_3$) de 0,25g da amostra moída. Esta mistura foi aquecida até à evaporação total da fração líquida. Ao resíduo adicionou-se HCl e aqueceu-se a solução numa placa de aquecimento com agitação para completar a digestão total da fração sólida. Aquando do arrefecimento a solução obtida foi transferida para tubos de análise, completando-se o volume com HCl até se perfazer 10 ml de solução, procedendo-se de seguida à respetiva análise.

As soluções obtidas foram submetidas a uma análise multielementar (42 elementos) – Ag, Al, As, Be, Ba, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cs, Cu, Fe, Ga, K, La, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Nb, Ni, P, Pb, Rb, S, Sb, Sc, Se, Sn, Sr, Ta, Te, Th, Ti, Tl, U, V, W, Zn, Zr (limites de deteção: P, Ti – 0,001%; Na – 0,002%; 0,02% - Al, Ca, Fe, K, Mg; 0,04% - S; Cd, Cu, Ga, Pb, Sb – 0,02 mg kg⁻¹; Nb, Sb - 0,04 mg kg⁻¹; Mo, Te, Tl – 0,05 mg kg⁻¹; Cs, La, Li, Ni, Rb, Sc, Sn, Ta, Th, U, W, Y – 0,1 mg kg⁻¹; As, Co, Zn, Zr – 0,2 mg kg⁻¹; Sc – 0,3 mg kg⁻¹; Ba, Be, Cr, Sr, V – 1 mg kg⁻¹; Mn – 2 mg kg⁻¹; Ag – 20 mg kg⁻¹. No Anexo 3, encontram-se os valores da análise química das amostras de solos para esses elementos.

O rigor e a precisão analítica foram determinados utilizando materiais de referência (STD OREAS45E e STD OREAS25A-4A) e réplicas de amostras em cada conjunto analisado. Os resultados obtidos encontram-se dentro do intervalo de confiança de 95% dos valores recomendados, fornecidos pelo material certificado. O desvio padrão relativo foi de 5 a 10%.

3.3.4.2. Análise química das amostras de águas superficiais

Determinação da alcalinidade

A alcalinidade é uma medida que expressa a resistência de uma solução para ser acidificada, ou seja, refere-se à quantidade de espécies alcalinas presente na solução e, por isso, distingue-se do pH que providencia informação acerca da quantidade de hidrogénio na solução.

A alcalinidade foi determinada por titulação com H_2SO_4 (0,16N). Sendo as espécies carbonatadas e bicarbonatadas maioritariamente responsáveis pelo incremento da alcalinidade, esta é expressa em quantidade de HCO_3^- . Assim, com auxílio de uma pipeta, procedeu-se à titulação com H_2SO_4 de 50 ml de cada uma das amostras de água até se atingir um valor de pH de 4,4 (valor a partir do qual as espécies bicarbonatadas se esgotam na solução). Consoante o volume de H_2SO_4 adicionado é calculada a alcalinidade da água.

Determinação dos elementos maiores e vestigiais

A análise dos catiões das amostras das águas de superfície foi efetuada por ICP-MS utilizando um equipamento da marca Agilent Technologies 7700Series ICP-MS existente no Departamento de Geociências da Universidade de Aveiro. A análise dos aniões principais (Cl^- , NO_3^- e SO_4^{2-}) foi realizada no mesmo laboratório segundo o método da cromatografia iónica (Patinha, 1996), com recurso a um cromatógrafo Dionex 2000 SPI. Nestas amostras analisou-se um total de 27 elementos/aniões: Ag, Al, As, Be, Ca, Cd, Co, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Pb, Sb, Se, Th, Ti, Tl, U, V, Zn (limites de deteção: U < 0,001 $\mu\text{g L}^{-1}$; Ag, Co < 0,002 $\mu\text{g L}^{-1}$; Cd, Mg, V < 0,004 $\mu\text{g L}^{-1}$; Sb < 0,005 $\mu\text{g L}^{-1}$; Tl < 0,006 $\mu\text{g L}^{-1}$; Cr < 0,025 $\mu\text{g L}^{-1}$; Be < 0,03 $\mu\text{g L}^{-1}$; Pb < 0,032 $\mu\text{g L}^{-1}$; K < 0,047 $\mu\text{g L}^{-1}$; Mn < 0,063 $\mu\text{g L}^{-1}$; As < 0,094 $\mu\text{g L}^{-1}$; Ca < 0,122 $\mu\text{g L}^{-1}$; Th < 0,126 $\mu\text{g L}^{-1}$; Ni < 0,178 $\mu\text{g L}^{-1}$; Cu < 0,224 $\mu\text{g L}^{-1}$; Se < 0,389 $\mu\text{g L}^{-1}$; Ba < 0,970 $\mu\text{g L}^{-1}$; Fe < 1,115 $\mu\text{g L}^{-1}$; Al < 1,237 $\mu\text{g L}^{-1}$; Zn < 1,921 $\mu\text{g L}^{-1}$; Na < 0,019 mg L^{-1} ; K < 0,047 mg L^{-1} ; NO_3^- < 0,216 mg L^{-1} ; Cl^- < 0,470 mg L^{-1} ; SO_4^{2-} < 0,573 mg L^{-1}). Apresentam-se nos Anexos 4 e 5 os resultados analíticos obtidos na 1ª e 2ª campanhas, respetivamente.

Para o controlo da qualidade das análises foram também analisadas réplicas de amostras, escolhidas de forma aleatória (Ramsey et al., 1987). Dependendo dos níveis de concentração, verificou-se que os erros são inferiores a 6% para os elementos vestigiais, e entre 2% a 7% para os elementos maiores.

3.3.5 Extração Química Seletiva Sequencial (EQSS)

O método de Extração Química Seletiva Sequencial (EQSS) baseia-se na utilização de reagentes apropriados que permitem extrair determinado conjunto de elementos (ex.: metais/metaloídes) de diferentes fases mineralógicas presentes em amostras de solos ou sedimentos.

Os métodos de extração podem ser classificados como parciais ou sequenciais. Por sua vez, a extração parcial pode ser seletiva ou não seletiva. Cada método, parcial ou sequencial, rege-se por princípios básicos, sendo que na extração parcial é utilizado um reagente sensível apenas a uma

das várias fases-suporte, enquanto na extração sequencial, os reagentes químicos ou misturas são aplicados sequencialmente e têm a capacidade de dissolver seletivamente uma fase sólida da amostra que é uma das fases-suporte do elemento vestigial (Cardoso Fonseca et al., 1999). A escolha da sequência a utilizar depende de vários fatores tais como: o tipo de reagente e a sua posição na sequência; patamar de extração; razão massa da amostra / volumes de solução; e tipo de amostra.

A EQSS foi aplicada num conjunto de amostras (amostras R1, R9, R19, R24, R32, R41, R52, R54, R57 e R61, selecionadas de acordo com as concentrações totais mais significativas de metais/metaloídes, com a sua localização (representatividade em termos de dispersão espacial), com as suas características visuais (ex.: cor) e propriedades como o pH e teor em MO. As amostras foram analisadas no Laboratório de Geoquímica do Departamento de Geociências da Universidade de Aveiro e a sequência de reagentes utilizada, bem como as possíveis fases extraídas, encontra-se descrita na Tabela 3.4.

Tabela 3.4 - Reagentes da sequência e respetivas fases extraídas pelo método de EQSS (Cardoso Fonseca et al., 1999).

Ordem	Reagentes	Fases Extraídas
F1	Água	Fases solúveis
F2	Acetato de amónio	Catiões de troca; carbonatos Minerais de zinco: calamina; willemite; smithsonite; (blenda; adamite) Minerais de cobre: azurite; malaquite; conicalcite; cuprite; (atacamite; crisocola) Minerais de chumbo: anglesite; cerussite; piromorfite; (galena; coronadite) Minerais de urânio: autunite; curite; (tyuyamunite; torbernite; uraninite)
F3	Cloridrato de hidroxilamina	Óxidos de manganês Minerais de cobre: (atacamite; crisocola) Minerais de chumbo: (coronadite) Minerais de urânio: (tyuyamunite; torbernite)
F4	Tamm no escuro	Amorfos de ferro Hidróxidos de ferro: (lepidocrocite) Minerais de cobre: (crisocola) Minerais de urânio: (tyuyamunite; torbernite)
F5	Peróxido de hidrogénio	Matéria orgânica Minerais de zinco: (blenda) Minerais de cobre: (calcopirite) Minerais de chumbo: (galena) Minerais de urânio: (uraninite)
F6	Tamm sob U.V	Goetite; hematite; (lepidocrocite) Minerais de cobre (atacamite)
F7	Ataque ácido	Minerais de argila e silicatos resistentes Minerais de zinco: (blenda) Minerais de cobre: (calcopirite; crisocola; atacamite) Minerais de chumbo: (galena; coronadite)

O objetivo de utilizar este método nestas amostras de solos prende-se essencialmente com a estimação do potencial de remobilização e a possibilidade de absorção dos metais/metaloídes pelas plantas. Isto é de grande importância pois permite avaliar a disponibilidade e

biodisponibilidade destes contaminantes e, assim, estimar a sua migração para águas e absorção pelas plantas, o que pode representar um perigo para a saúde humana pela sua ingestão.

Os metais/metaloídes extraídos pelas respetivas soluções foram analisados por ICP-MS utilizando um equipamento da marca Agilent Technologies 7700Series ICP-MS no Departamento de Geociências da Universidade de Aveiro.

3.3.6. Análise mineralógica

A análise mineralógica foi efetuada através da difratometria de raios-X, uma das principais técnicas de caracterização microestrutural de materiais cristalinos.

A difração de raios-X (DRX) ocorre apenas quando o espaçamento entre as camadas de átomos, sobre as quais incide a radiação, é aproximadamente igual ao seu comprimento de onda e quando os centros de reflexão estão regularmente distribuídos (Moore & Reynolds, 1997). Esta condição é expressa pela Lei de Bragg – $2d \sin\theta = n\lambda$, onde n é um inteiro, λ é o comprimento de onda da radiação incidente, d é a distância distância interplanar para o conjunto de faces hkl da estrutura cristalina e θ é o ângulo de incidência dos raios-X em relação ao plano considerado (Figura 3.9).

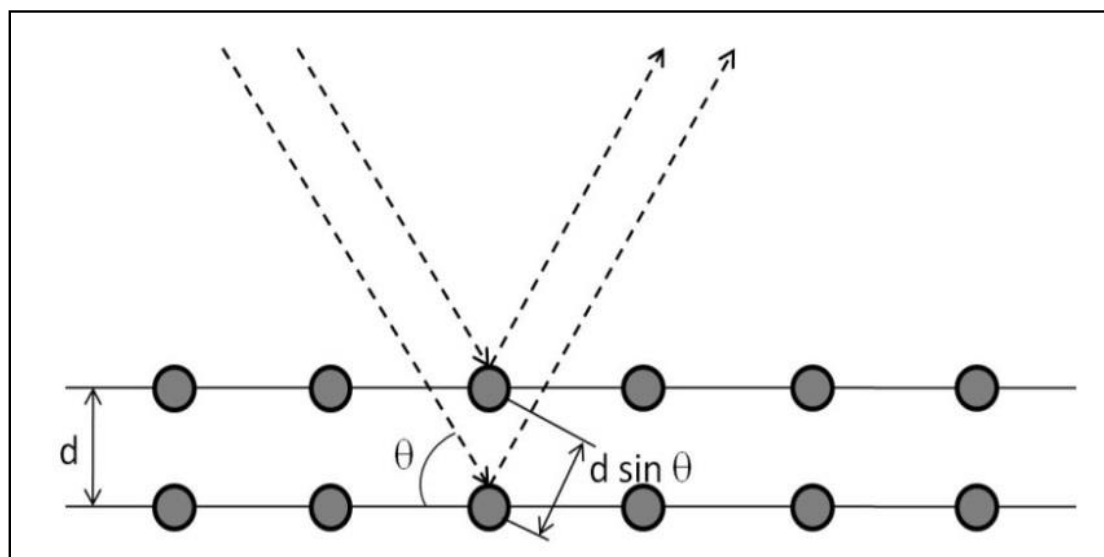


Figura 3.9 - Difração de raios-X e equação da Lei de Bragg.

Os planos de difração e as respetivas distâncias interplanares são características específicas e únicas de cada substância cristalina, equivalente a uma impressão digital, logo, quando se analisa um difratograma, consegue-se identificar os vários minerais presentes na amostra, em geral numa percentagem superior a 5%.

Para caracterizar mineralogicamente as amostras de solo, pela técnica de DRX, foram selecionadas como representativas as amostras R1, R5, R6, R8, R9, R19, R24, R32, R33, R35, R38, R39, R40, R42, R43, R45, R46, R52, R54, R57 e R60 (num total de 21 amostras, na fração granulométrica <0,063 mm – Figura 3.10). A escolha foi realizada tendo em consideração os diferentes usos do solo, distribuição espacial, teores em metais/metaloídes e propriedades macroscópicas das amostras.

A análise mineralógica foi realizada com recurso a um difratómetro Philips X'Pert, equipado com um feixe automático de divergência, com radiação (20 mA, 40kv) de incidência do tipo $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1,5405 \text{ \AA}$) e um filtro de níquel do Departamento de Geociências da Universidade de Aveiro.

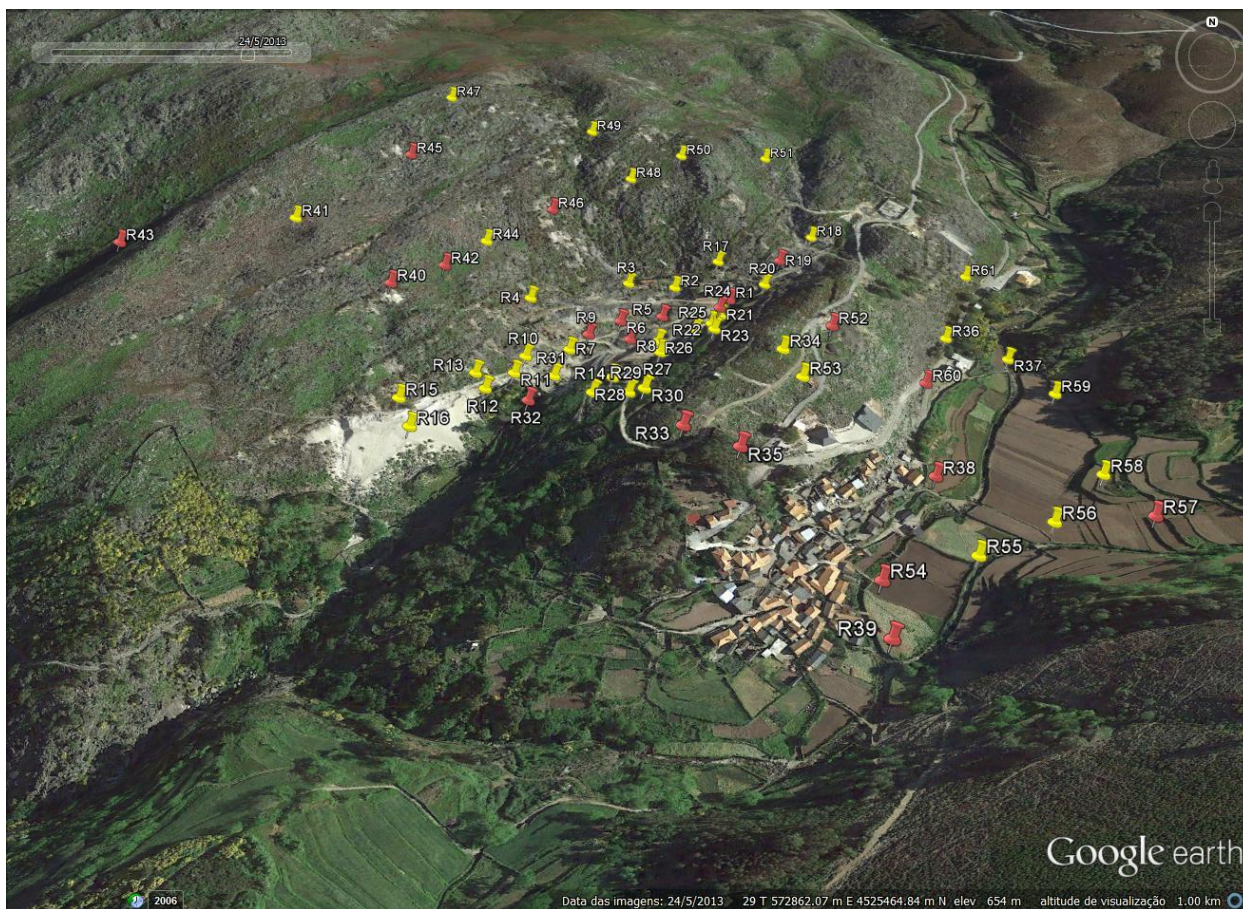


Figura 3.10 - Mapa de amostragem com identificação (a vermelho) das amostras selecionadas para análise por Difração de Raios-X.

3.4. Métodos de análise de dados

3.4.1. Análise em Componentes Principais (ACP)

A análise em componente principais (ACP) apoia-se num conjunto de valores numéricos resultantes de um conjunto de medidas (quadro input) e como output obtêm as relações/associações entre os teores nos diferentes elementos (variáveis), bem como entre as amostras. O objetivo deste método descritivo consiste em generalizar as relações entre linhas e colunas do quadro de partida, procurando no espaço multidimensional a curva ótima para minimizar a perda de informação.

Este método matemático opera sobre a matriz de correlação de um conjunto de variáveis, definindo os eixos de um hiperelipsóide de dispersão que explica a variância total das variáveis analisadas (Carriço, 1999).

Pode-se considerar que uma amostra (por exemplo um solo) é um ponto no espaço inicial de n dimensões, em que n é o número de elementos analisados. Os teores observados de cada um dos elementos são as diferentes coordenadas dessa amostra no espaço inicial (Carriço, 1999).

Na prática, para reduzir a dimensionalidade do espaço, a ideia base dos métodos fatoriais é pesquisar o conjunto de retas (vetores) do espaço da nossa amostra que melhor se ajustam à nuvem de pontos inicial, de acordo com um certo critério de distância.

O primeiro segmento de reta que melhor representa a nuvem inicial de pontos é designado por 1º eixo de inércia, que passa pelo centro de gravidade da nuvem e dá a direção máxima de alongamento. Prosseguindo com o mesmo algoritmo, procura-se um espaço ortogonal ao 1º eixo, pesquisa-se a direção de maior alongamento e tem-se o 2º eixo fatorial que dá a direção de alongamento de 2ª ordem. Continuando com o processo, poder-se-ão obter tantos eixos fatoriais quantas as variáveis presentes, e estes são classificados por ordem decrescente da sua importância na explicação da forma da nuvem inicial. A importância de cada fator, ou valor próprio, é o quociente entre a soma dos quadrados das distâncias ao centro de gravidade das projeções nesse fator.

Os eixos fatoriais resultantes da ACP constituem uma base hierarquizada do espaço, onde cada eixo é responsável por uma determinada percentagem da inércia da nuvem.

A retenção de um número limite de eixos (fatores), que foram aplicados neste trabalho, baseou-se em dois critérios: (a) retiveram-se apenas os eixos com número de ordem superior àquele em que se inicia a estabilização dos valores próprios; b) escolheu-se o número de eixos necessário para explicar pelo menos 70% da inércia da amostra.

Os pontos representativos das variáveis foram projetados numa esfera de raio unitário e a análise das proximidades ou oposições entre as variáveis foi feita em termos de correlações, permitindo a explicação de cada uma ou de várias variáveis da matriz de dados que possuem comportamento semelhante.

O software utilizado para a obtenção desta análise estatística multivariada foi o Statistica 9.0®.

3.4.2. Classificação hierárquica (“cluster analysis”)

A classificação hierárquica serve essencialmente para agrupar os dados de acordo com o grau de “proximidade” ou “parentesco” entre os objetos, nos diferentes níveis. Dentre os métodos de classificação hierárquica utilizou-se o método da árvore hierárquica (“Tree Clustering”). Este método utiliza as distâncias entre os objetos para a definição dos grupos.

O método de Ward parte de uma análise de variância para avaliar as distâncias entre grupos (“cluster”). Este método tenta minimizar a soma dos quadrados de quaisquer dois grupos hipotéticos que se poderão formar em cada passo. Desta forma, o método supracitado ajuda a minimizar a perda de informação de cada etapa no processo de agrupamento.

3.4.3. Valores de referência e estimação do grau de contaminação

3.4.3.1. Estimação do valor do fundo geoquímico

O conceito de valor de fundo geoquímico, nível de base ou *background*, é definido como a variação natural da concentração de um dado elemento químico no ambiente superficial. O valor de fundo geoquímico deverá representar o teor natural de um dado elemento num determinado meio amostral sem qualquer tipo de influência antropogénica, o que na prática se revela bastante difícil de encontrar. Na ausência da interferência humana (prática agrícola, atividade industrial ou mineira, etc.) as concentrações dos elementos químicos no solo estão dependentes da composição mineralógica do material originário e da variedade de processos pedogenéticos, ou seja, depende apenas de um conjunto de causas naturais (Ferreira, 2004). Normalmente, o valor de fundo geoquímico é expresso num intervalo de variação da concentração dos elementos. Para um dado elemento o valor mais elevado desse intervalo representará o limite superior do intervalo de concentrações naturais (Ferreira, 2004).

Nos solos, os valores de concentração de base poderão variar, no mesmo local, devido a vários fatores como a profundidade de colheita dos solos, a fração escolhida para análise, o método de dissolução da amostra e o método analítico escolhido (Ferreira, 2004).

O valor de fundo foi estimado com base no cálculo da mediana tendo em consideração o cálculo do intervalo não anómalo de acordo com o método proposto por Tukey (1977):

- Limite inferior de teores $< 3^{\text{o}} \text{ Quartil} - 1,5 \times (3^{\text{o}} \text{ Quartil} - 1^{\text{o}} \text{ Quartil})$;
- Limite superior de teores $> 3^{\text{o}} \text{ Quartil} + 1,5 \times (3^{\text{o}} \text{ Quartil} - 1^{\text{o}} \text{ Quartil})$.

A partir do cálculo destes dois limites foram calculados os valores da mediana, tendo este valor sido assumido como valor de fundo geoquímico local.

3.4.3.2. Avaliação do grau de contaminação

A avaliação do grau de contaminação de um dado local depende, em primeira análise, do conhecimento dos valores de fundo geoquímico dos potenciais poluentes (Ferreira, 2004). De entre os elementos referenciados como “Priority Pollutant Metals” (Glanzman & Closs, 1993) e que são frequentemente alvo de análise mais pormenorizada podemos referir Ag, As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Sb, Ti e Zn. Na tabela 3.5 apresentam-se os valores de fundo geoquímico para os elementos Ag, As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mo, Ni, Pb, Sb, Se, Tl, V e Zn obtidos para os solos de Portugal Continental (Ferreira, 2014), e os valores estabelecidos (Nível 1) por Alberta para a descontaminação dos solos (Alberta, 2010).

Tabela 3.5 - Valores de referência utilizados para a definição das zonas contaminadas.

Elementos	Valores de base de solos de Portugal				Canadá (a)		Directrizes para descontaminação (Alberta, 2010)					Outros países (b)
	Mediana [mg kg ⁻¹]	Cambissolos [mg kg ⁻¹]	VG [mg kg ⁻¹]	VGE [mg kg ⁻¹]	Agrícola [mg kg ⁻¹]	Residencial [mg kg ⁻¹]	Natural [mg kg ⁻¹]	Agrícola [mg kg ⁻¹]	Residencial [mg kg ⁻¹]	Comercial [mg kg ⁻¹]	Industrial [mg kg ⁻¹]	
Ag	0.2	NA	NA	NA	20	20	20	20	20	40	40	
As	11	17	22	29	12	12	17	17	17	26	26	20 (G)
Ba	53	46	163	226			750	750	500	2000	2000	
Bi	2	NA	NA	NA	N.D.	N.D.	NA	NA	NA	NA	NA	
Cd	0.1	NA	0.5	NA	1.4	10	3.8	1.4	10	22	22	3 (G)
Cu	16	13	35	52	63	63	63	63	63	91	91	100 (G)
Fe	27400	25400	NA	NA	N.D.	N.D.	NA	NA	NA	NA	NA	
Mo	0.5	NA	2.7	NA	5	10	4	4	4	40	40	10 (A)
Pb	21	24	34	35	70	140	70	70	140	260	600	100 (G)
S	NA	NA	NA	NA	500	N.D	NA	NA	NA	NA	NA	
Sb	1.5	NA	NA	NA	20	40	20	20	20	40	40	10(P)
W	1	NA	NA	NA	N.D.	N.D.	NA	NA	NA	NA	NA	
Zn	54,5	61	85	149	200	200	200	200	200	360	360	300 (G)

NA – Não aplicável; Cambissolos – valor da mediana calculado para o grupo de solo dominante (Cambissolo); VG - Valor de fundo geoquímico; VGE – Valor de fundo geoquímico para solos particularmente enriquecidos (Ferreira, 2004); Natural – valores para zonas naturais; Agrícola - valores para zonas agrícolas; Residencial - valores para zonas residenciais; Comercial - valores para zonas comerciais; Industrial - valores para zonas industriais; (a) retirado de Canadian Soil Quality Guidelines for the Protection of Environmental and Human Health (2007); (b) valores retirados do livro Trace Elements in Soils and Plants de Kabata-Pendias & Pendias (2001): G - Germany (1984); P - Poland (1977 e 1993); A – Austria (1977).

3.4.3.3. Índice de enriquecimento/contaminação (IC)

Com a finalidade de resumir a informação contida nas cartas de teores recorreu-se ao cálculo do índice de enriquecimento/contaminação (IC) proposto por Chon et al. (1996). O IC pode ser calculado ao nível de um local ou de uma área, razão pela qual o seu valor pode dar uma ideia do grau de enriquecimento/contaminação por metais/metaloídes à escala do local de amostragem (Moreno, 2000). Apesar do índice não depender especificamente de nenhum metal/metaloíde, cada um tem o seu peso relativo na construção do mesmo.

A determinação do IC foi obtida, em primeiro lugar, pelo cálculo do factor de enriquecimento (FE) de cada EPT, dividindo a concentração de cada elemento numa amostra pelo respectivo valor de fundo geoquímico. De seguida, determinou-se o somatório dos valores de FE e dividiu-se o valor obtido pelo número total de elementos químicos analisados (N). A expressão matemática que permitiu chegar ao valor de IC de cada amostra é a seguinte:

$$IC = \frac{\sum \frac{(Teor\ do\ elemento)}{(Valor\ guia)}}{Número\ de\ elementos\ analisados} = \frac{FE}{N}$$

Os valores inferiores ou iguais a 1 indicam que os EPT se encontram em níveis considerados de fundo geoquímico. Os valores superiores a 1 revelam que, em média, os teores dos metais estão acima dos respectivos valores considerados de fundo geoquímico e que qualquer enriquecimento pode resultar de fontes geológicas naturais ou de ações antrópicas.

3.4.3.4. Índice de poluição (PLI)

A contaminação multielementar foi quantificada com base no cálculo do índice de poluição (PLI- Pollution Load Index) utilizando a metodologia proposta por Tomlinson et al. (1980), através da derivação da enésima raiz de n fatorial ($F_1 \times F_2 \times F_3 \times \dots \times F_n$), onde n é o número de EPT. O fatorial (F) é definido como a razão entre cada elemento traço presente na amostra de solo e o seu valor de referência (Gálan et al., 2008). Tendo em conta uma distribuição lognormal dos elementos presentes nos materiais geológicos (Gálan et al., 2008), assume-se a mediana dos dados de referência como a base geoquímica do solo para cada elemento, refletindo os processos naturais que não foram afetados pelas atividades antropogénicas. O $PLI > 1$ indica a existência de poluição (Tomlinson et al., 1980). Segundo Zhang et al. (2011) o PLI está dividido nas seguintes categorias:

- $PLI = 0$ – concentração de referência
- $0 < PLI \leq 1$ – não poluído a moderadamente poluído
- $1 < PLI \leq 2$ – moderadamente poluído
- $2 < PLI \leq 3$ – moderadamente poluído a muito poluído
- $3 < PLI \leq 4$ – muito poluído
- $4 < PLI \leq 5$ – altamente poluído
- $PLI > 5$ – extremamente poluído

Todos os mapas apresentados neste trabalho foram efectuados utilizando como estimador a krigagem tendo por base uma análise geoestatística. Os mapas de isoteores foram elaborados com recurso ao programa Surfer versão 11.0®, enquanto os mapas de base e de localização da área e dos pontos de amostragem foram obtidos na aplicação ArcMapTM do software ArcGIS, versão 10.3.1.4959 ESRI® e pelo aplicativo Google Earth ©2015 Google Inc.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Solos

4.1.1. Caracterização mineralógica

A análise dos difratogramas permitiu identificar os minerais (com uma ocorrência, em geral, superior a 5%) das amostras de solos. Com base na análise qualitativa e semi-quantitativa dos difratogramas foi possível um agrupamento das amostras em quatro grupos principais (Figuras 4.1 a 4.4).

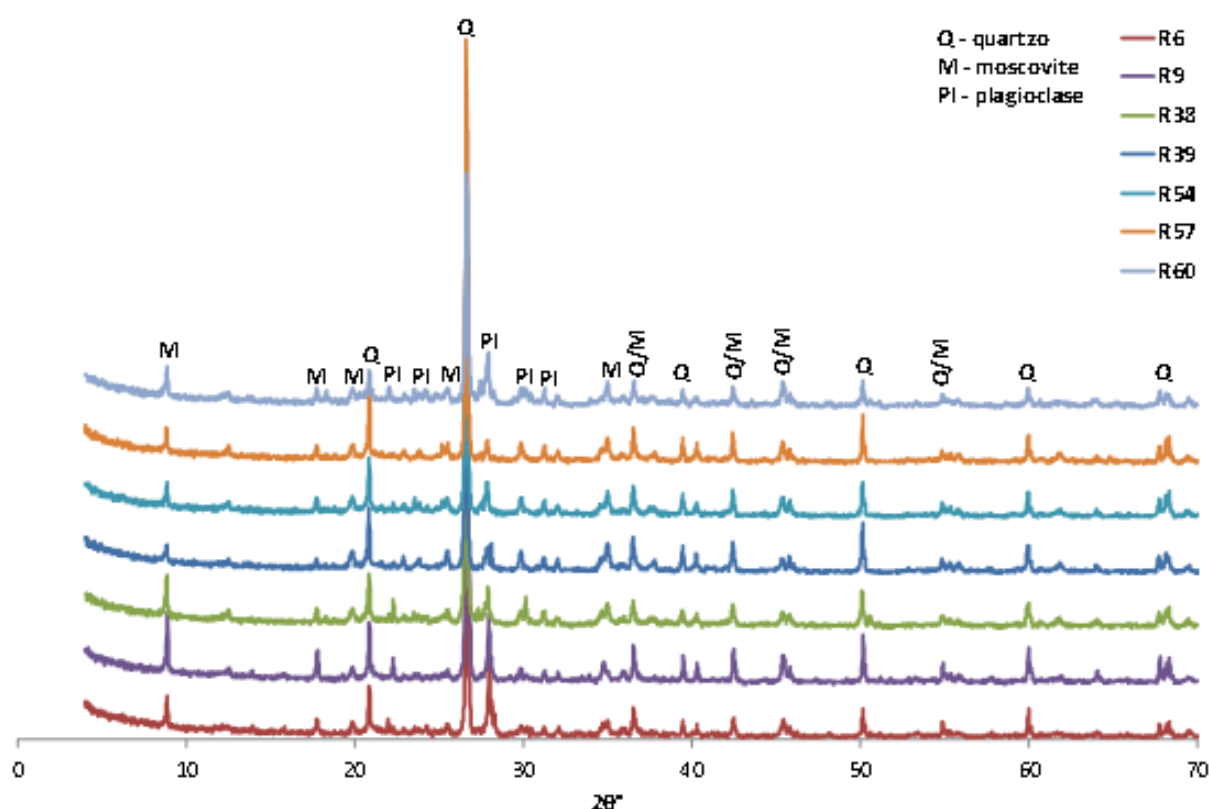


Figura 4.1 - Difratogramas das amostras R6, R9, R38, R39, R54, R57 e R60.

De acordo com os resultados as amostras R6, R9, R38, R39, R54, R57, R60 são maioritariamente constituídas por quartzo com quantidades acessórias de plagioclase e moscovite (Figura 4.1). No conjunto destas amostras algumas pertencem à escombreira principal (R6 e R9). Os materiais desta escombreira caracterizam-se pela elevada percentagem de quartzo, visto ser este o principal constituinte da ganga dos filões. As restantes amostras localizam-se no limite geológico entre o granito e o xisto, ou já nos solos agrícolas na zona dos xistos, apresentando, em termos gerais, uma redução da quantidade de plagioclase em comparação com as amostras da escombreira.

O segundo grupo (R1, R24, R40 e R43 - Figura 4.2) inclui amostras maioritariamente constituídas por quartzo e plagioclase, localizadas próximas da escombreira principal, ou num dos flancos de encosta nas imediações de escombreiras de mais reduzida expressão.

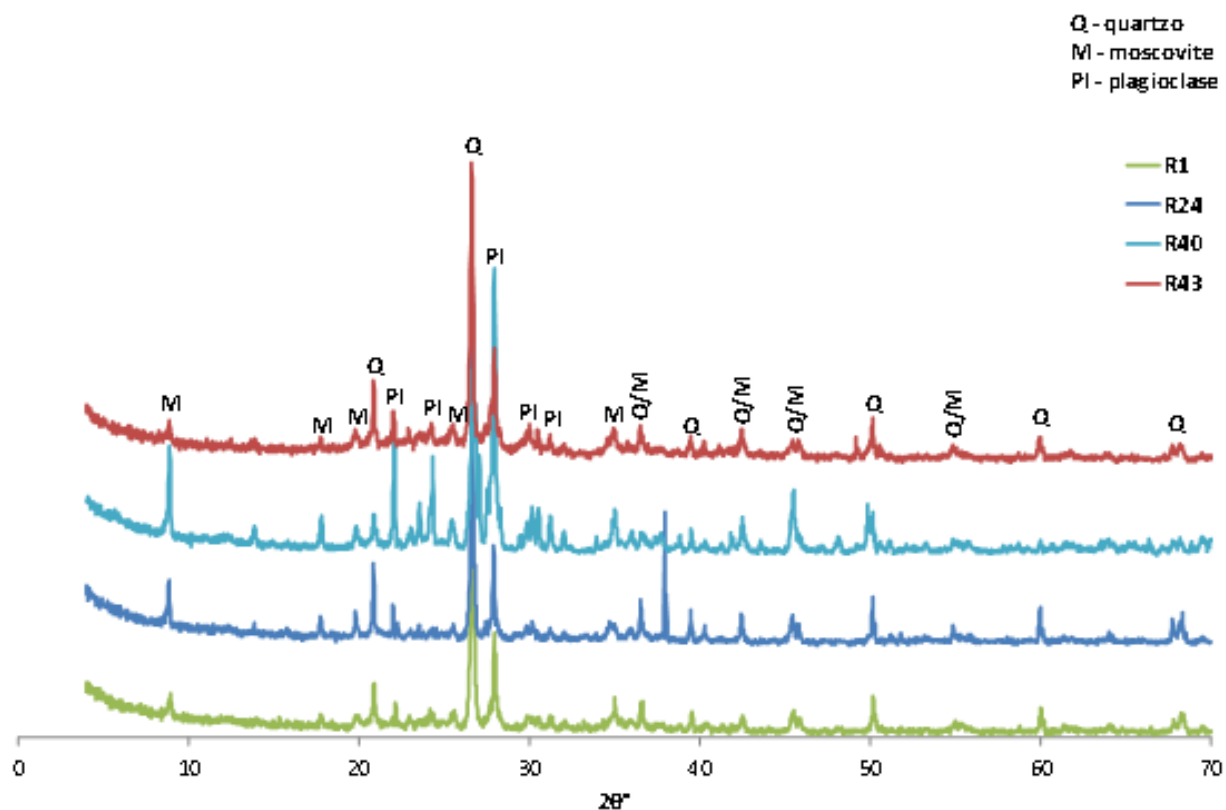


Figura 4.2 - Difractogramas das amostras R1, R24, R40, R43.

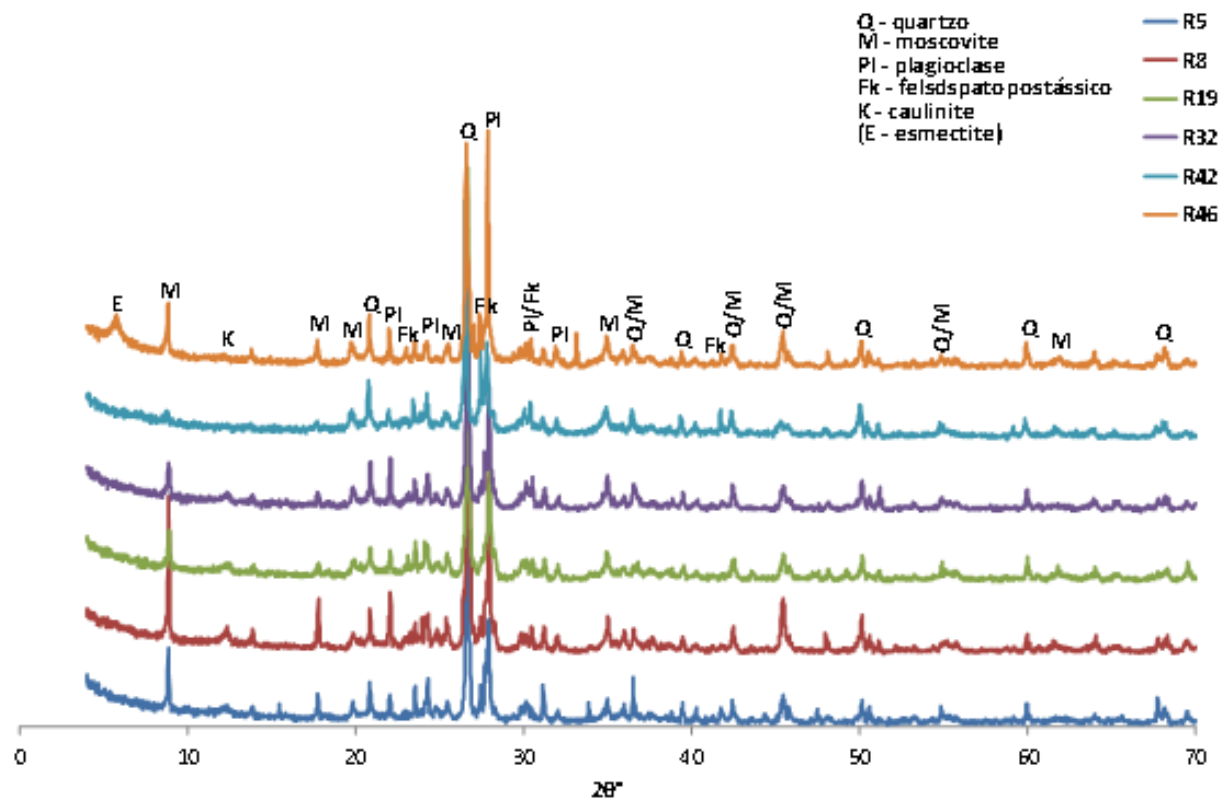


Figura 4.3 - Difractogramas das amostras R5, R8, R19, R32, R42 e R46.

As amostras localizadas maioritariamente na área da principal escombreira (R5, R8, R19, R32, R42, R46) evidenciam já alteração dos minerais primários, a qual é facilitada em consequência dos processos de britagem e moagem que promovem o aumento da superfície de exposição dos minerais primários (Figura 4.3).

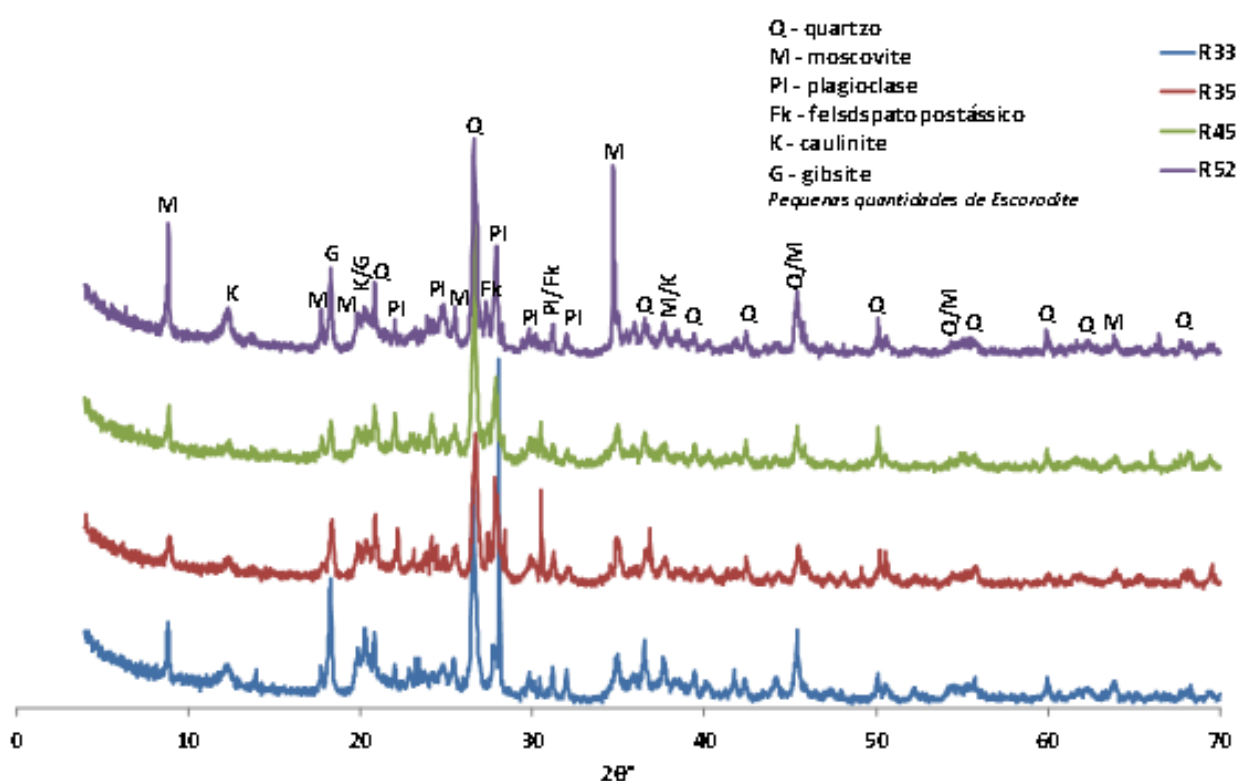


Figura 4.4 - Difractogramas das amostras R33, R35, R45 e R52.

As amostras R33, R35, R45 e R52 (Figura 4.4) localizam-se em zonas de maior declive, facto que pode facilitar uma maior exposição do substrato granítico e a remobilização dos materiais depositados. Assim a exposição dos minerais primários aos agentes atmosféricos é promovida, justificando a maior presença de minerais secundários como a caulinite, gibbsite e mesmo a escorodite.

4.1.2. Componente geogénica versus antropogénica

A estatística descritiva foi efetuada para uma matriz de dados englobando os 40 elementos e alguns dos parâmetros físico-químicos mais relevantes das 61 amostras de solos analisadas (Tabela 4.1).

Os valores da média das variáveis Ag, As, Bi, Cd, Cu, Cr, Fe, Mg, Ni, Pb, S, Sb, W, V, Zn e Zr são muito superiores aos da mediana, apontando para a presença de valores anómalos (outliers). Os elementos Al, K, Sn, Li, Rb, Cs, Ga e Tl apresentam uma distribuição assimétrica negativa, enquanto os restantes elementos e os parâmetros físico-químicos apresentam uma distribuição assimétrica positiva (S, As, Ag, Bi, Pb, Cd, U, Zn, Sb, Co, V, Cr, Zr, Mg, Ba, Cu, La, Ni, Ta - valores de assimetria superiores 1,5).

Tabela 4.1 - Estatística descritiva do conjunto de dados analíticos considerando os elementos químicos Ag, Al, As, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cs, Cu, Fe, Ga, K, La, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Nb, Ni, P, Pb, Rb, S, Sb, Se, Sn, Sr, Ta, Th, Ti, Tl, U, V, W, Zn e Zr e pH, CE, CTC e MO num conjunto de 61 amostras.

Variável	Unidade	Min	1ºQ	Mdn	Média	3º Q	Máx	D.P.	Assim
pH _{CaCl2}	-	3,4	4,1	4,3	4,3	4,6	6,0	0,48	0,59
CE	µS cm ⁻¹	7,8	20,7	29,2	43,2	53,3	157,6	35,45	1,64
CTC		0,16	6,3	16,1	17,3	26,3	48,0	12,3	0,51
MO	%	0,14	2,6	7,5	9,5	13,1	49,4	8,69	1,89
Ag	mg kg ⁻¹	0,01	0,11	0,26	0,59	0,66	5,47	0,98	3,28
Al	%	3,09	6,00	6,89	6,85	7,76	10,3	1,42	-0,25
As	mg kg ⁻¹	10	550	1112	2560	1928	23876	4948	3,33
Ba	mg kg ⁻¹	29	93	112	157	151	543	122	1,97
Be	mg kg ⁻¹	3,0	10,0	12,0	12,8	16,0	30,0	5,7	0,57
Bi	mg kg ⁻¹	2,5	7,7	11,7	23,3	21,5	183,4	35,9	3,26
Ca	%	0,01	0,06	0,12	0,13	0,17	0,38	0,09	0,94
Cd	mg kg ⁻¹	0,1	0,5	1,5	3,6	3,6	31,9	6,04	3,08
Co	mg kg ⁻¹	0,3	0,8	1,6	2,2	2,6	12,8	2,31	2,47
Cr	mg kg ⁻¹	1,0	5,0	8,0	16,9	14,0	92,0	23,2	2,14
Cs	mg kg ⁻¹	23,3	50,4	60,6	58,4	70,0	91,5	16,1	-0,40
Cu	mg kg ⁻¹	1,6	7,2	13,0	25,0	39,4	133,8	26,7	1,82
Fe	%	0,73	0,96	1,44	2,09	2,82	7,53	1,58	1,52
Ga	mg kg ⁻¹	11,1	24,0	27,4	27,3	31,3	45,1	6,31	-0,06
K	%	1,31	2,70	3,11	3,03	3,43	4,05	0,64	-0,67
La	mg kg ⁻¹	2,8	6,1	8,0	9,6	9,9	27,6	5,81	1,73
Li	mg kg ⁻¹	110	458	570	544	690	924	208	-0,53
Mg	%	0,07	0,10	0,12	0,16	0,17	0,52	0,12	1,98
Mn	mg kg ⁻¹	239	582	755	787	984	1374	281	0,28
Mo	mg kg ⁻¹	0,2	0,5	0,7	0,9	1,2	2,3	0,54	0,99
Na	%	0,22	0,94	1,44	1,41	1,89	3,06	0,70	0,07
Nb	mg kg ⁻¹	8,0	24,5	28,7	29,2	33,6	66,4	11,4	0,51
Ni	mg kg ⁻¹	0,4	2,8	3,8	5,7	6,5	21,2	5,0	1,58
P	%	0,05	0,11	0,15	0,15	0,18	0,31	0,06	0,46
Pb	mg kg ⁻¹	14	32	54	84	95	597	101	3,24
Rb	mg kg ⁻¹	179	491	582	541	633	1020	174	-0,32
S	%	0,02	0,02	0,02	0,04	0,06	0,27	0,05	3,75
Sb	mg kg ⁻¹	0,6	1,8	2,8	5,9	6,8	40,1	7,91	2,69
Se	mg kg ⁻¹	0,2	0,2	0,5	0,5	0,8	1,3	0,36	0,56
Sn	mg kg ⁻¹	21,5	61,6	75,0	72,7	85,5	126,6	22,8	-0,25
Sr	mg kg ⁻¹	20,0	25,0	28,0	29,6	33,0	50,0	6,38	0,95
Ta	mg kg ⁻¹	1,5	6,9	8,7	9,4	11,1	29,0	5,03	1,52
Th	mg kg ⁻¹	1,8	3,3	4,1	4,6	5,1	11,8	2,00	1,48
Ti	mg kg ⁻¹	0,04	0,05	0,06	0,08	0,08	0,27	0,06	2,04
Tl	mg kg ⁻¹	1,3	3,0	3,5	3,3	3,8	6,1	0,99	-0,17
U	mg kg ⁻¹	3,4	7,8	13,8	16,3	19,2	89,9	13,5	3,07
V	mg kg ⁻¹	3,0	6,0	9,0	18,7	13,0	102,0	26,2	2,23
W	mg kg ⁻¹	11	49	119	199	200	2226	75	4,50
Zn	mg kg ⁻¹	67	109	172	238	266	1320	210	2,84
Zr	mg kg ⁻¹	22	29	33	41	40	117	22	2,10

Min – valor mínimo; 1º Q – primeiro quartil; Mdn – valor da mediana; 3º Q – terceiro quartil; Máx – valor máximo; D.P. – desvio padrão; Assim. – assimetria da distribuição

Como seria de esperar todos os elementos que pertencem aos minerais da paragénese da mina de Regoufe, são os que apresentam concentrações mais elevadas.

Com o objetivo descrever a variação conjunta de pares de variáveis, procedeu-se ao cálculo da matriz de correlação de Pearson para um nível de significância de 95% (valores de coeficiente de correlação superiores a 0,5 ou inferiores a -0,5) (Anexo 6). Com o objetivo de simplificar a análise dos resultados apresentam-se apenas os pares de elementos cujos coeficientes de correlação são superiores a $|0,7|$ (Tabela 4.2).

Tabela 4.2 - Correlações de Pearson relativas às variáveis dos solos analisadas.

Elementos	Correlações	
	Positivas (valores superiores a 0,7)	Negativas (valores superiores a -0,7)
Ag	As, Bi, Cd, Pb, S, Sb, W, Zn	
Al	Ga	
As	Ag, Bi, Cd, Cu, Pb, Sb, W	
Ba	Cr, La, Mg, Ni, Th, Ti, V, Zr	Li, Rb, Sn, Tl
Bi	Cd, Cu, Pb, Sb	
Cd	Ag, As, Bi, Cu, Pb, Sb, W, Zn	
Co	Ni	
Cr	Ba, La, Mg, Ni, Th, Ti, V, Zr	Li, Rb, Sn, Tl
Cs	Ga, K, Li, Rb, Sn, Tl	Fe, La
Cu	As, Bi, Cd, Fe, Mo, Pb	K
Fe	Cu, Mo	Cs, K
Ga	Al, Cs, K, Li, Nb, Rb, Sn, Tl	
K	Cs, Ga, Li, Rb, Tl	Cu, Fe
La	Ba, Cr, Mg, Ni, Th, Ti, V, Zr	Cs, Li, Rb, Sn, Tl
Li	Cs, Ga, K, Nb, Rb, Sn, Tl	Ba, Cr, La, Mg, Ti, V
Mg	Ba, Cr, La, Ni, Th, Ti, V, Zr	Li
Mo	Cu, Fe	
Nb	Ga, Li, Rb, Sn, Ta, Tl	
Ni	Ba, Cs, Cr, La, Mg, Th, Ti, V, Zr	
Pb	Ag, As, Bi, Cd, Cu, Sb	
Rb	Cs, Ga, K, Li, Nb, Sn, Ta, Tl	Ba, Cr, La, V
S	Ag, W	
Sb	Ag, As, Bi, Pb, Zn	
Sn	Cs, Ga, Li, Nb, Rb, Tl	Ba, Cr, La, Ti, V
Ta	Nb, Rb	
Th	Ba, Cr, La, Mg, Ni, Ti, V, Zr	
Ti	Ba, Cr, La, Mg, Ni, Th, V, Zr	Li, Sn
Tl	Cs, Ga, K, Li, Nb, Rb, Sn	Ba, Cr, La, V
V	Ba, Cr, La, Mg, Ni, Th, Ti, Zr	Li, Rb, Sn, Tl
W	Ag, As, Cd, Rb, Zn	
Zn	Ag, Cd, Sb	
Zr	Ba, Cr, La, Mg, Ni, Th, Ti, V	
C.E.	CTC, MO	
CTC	C.E., MO	
MO	CTC	

As correlações positivas evidenciam uma forte associação entre os elementos representativos da paragénesis da mina de Regoufe (assinalados a rosa). Os restantes pares de variáveis com correlações positivas e os pares de elementos com correlações negativas evidenciam o contexto geológico local (xistos – assinalados a castanho e os granitos – assinalados a verde).

4.1.2.1. Identificação das principais associações de elementos

Nas figuras 4.5 e 4.6 apresentam-se os dendogramas obtidos a partir da aplicação da análise de Classificação Hierárquica Ascendente (CHA) com o objetivo de caracterizar similaridades entre os diferentes parâmetros determinados (Modo R) e nas amostras (Modo Q) de solo, respetivamente. Na elaboração da análise de CHA utilizou-se como regra de agrupamento o método de Ward e tomando como medida de distância o coeficiente de correlação “1-r Pearson”.

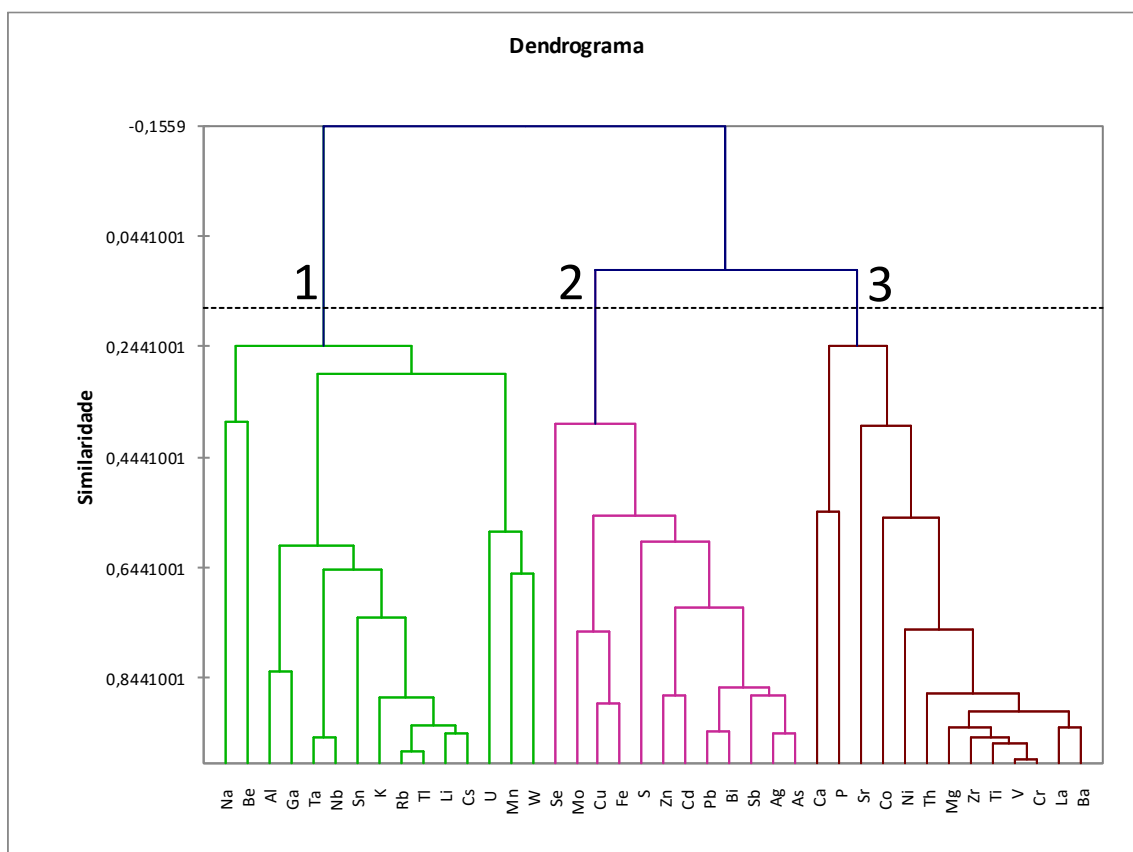


Figura 4.5 - Dendrograma resultante da aplicação da CHA em Modo R.

Através deste procedimento foi possível observar a existência de 3 grupos principais (clusters) (Figura 4.5): **Grupo 1**, caraterizado pelas variáveis Na, Be, Al, Ga, Ta, Nb, Sn, K, Rb, Tl, Li, Cs, U, Se e Mn; o **Grupo 2** caraterizado pelas variáveis W, Mo, Cu, Fe, S, Zn, Cd, Pb, Bi, Sb, Ag e As; o **Grupo 3** representando a associação das variáveis Ca, P, Sr, Co, Ni, Th, Mg, Zr, Ti, V, Cr, La e Ba.

De acordo com os trabalhos de geologia e mineralogia da região (Sluijk, 1963; Mendes, 1997; Pereira et al., 2006), da geoquímica do granito de Regoufe (Pinto, 1985; Vriend et al., 1985) e das rochas metassedimentares (Van de Haar et al., 1993) (Tabela 4.3), e da própria mineralização (Sluijk, 1963; Favas, 2008), os três grupos de associações podem ser atribuídos aos contributos geogénicos (Grupo 1 e 3) e antropogénicos (associados à mineralização e sua exploração – Grupo 2).

Tabela 4.3 - Intervalos de variação e teores médios dos elementos químicos das rochas aflorantes na área de estudo (Regoufe).

	Unidade	Granito de Regoufe						A.C.	S.G.D.B.
		Min. ^(a)	Média ^(a)	Máximo ^(a)	Min. ^(b)	Média ^(b)	Máx. ^(b)	Média ^(c)	Média ^(c)
SiO ₂	%	72,1	73,1	73,6	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
TiO ₂	%	0,010	0,050	0,070	0,011	0,062	0,224	0,780	0,540
Al ₂ O ₃	%	14,00	14,60	74,90	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Fe _{tot}	%	0,780	1,100	1,370	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
MnO	%	<0,02	0,080	0,110	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
MgO	%	0,130	0,210	0,320	n.d.	0,136	n.d.	1,350	1,710
CaO	%	0,310	0,550	0,860	n.d.	0,290	n.d.	0,080	0,080
Na ₂ O	%	3,380	4,000	4,460	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
K ₂ O	%	3,720	4,200	4,610	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
P ₂ O ₅	%	n.d.	0,430	0,520	0,270	0,450	0,710	0,140	0,060
B	mg kg ⁻¹	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	280	n.d.	820	69
Ba	mg kg ⁻¹	n.d.	54	95	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Be	mg kg ⁻¹	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	18,000	n.d.	4	1
Ce	mg kg ⁻¹	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	22,000	n.d.	59	29
Cs	mg kg ⁻¹	n.d.	n.d.	n.d.	28	58	118	14	8
Cu	mg kg ⁻¹	n.d.	n.d.	n.d.	3	8	17	n.d.	n.d.
F	mg kg ⁻¹	n.d.	n.d.	n.d.	2000	3410	6880	570	75
La	mg kg ⁻¹	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	6,4	n.d.	33	18
Li	mg kg ⁻¹	n.d.	n.d.	n.d.	240	555	900	103	66
Nb	mg kg ⁻¹	n.d.	47	62	19	37	59	10	10
Rb	mg kg ⁻¹	645	751	870	491	700	965	155	88
Sn	mg kg ⁻¹	n.d.	n.d.	n.d.	28	54	101	28	<3
Sr	mg kg ⁻¹	25	35	58	13	36	109	n.d.	n.d.
Ta	mg kg ⁻¹	n.d.	n.d.	n.d.	7	15	35	6	8
U	mg kg ⁻¹	n.d.	n.d.	n.d.	1	10	21	n.d.	n.d.
W	mg kg ⁻¹	n.d.	n.d.	n.d.	7	16	34	15	<6
Zn	mg kg ⁻¹	n.d.	n.d.	n.d.	30	80	150	83	71
Zr	mg kg ⁻¹	n.d.	29	50	17	35	85	198	154

(a) Valores retirados de Pinto (1985); (b) valores retirados de Vriend et al. (1985); (c) valores retirados de Van de Haar et al. (1993); Min – valor mínimo; Máx – valor máximo; A.C. – auréola de contato; S.G.D.B. – Super Grupo Dúrico-Beirão; n.d. – não determinado.

Atendendo aos dados químicos das rochas expressos na tabela 4.3, não é totalmente linear a distinção entre uma componente geogénica associada aos granitos (Grupo 1), de uma componente mais associada aos metassedimentos (Grupo 3) nas amostras de solos. Tal facto pode estar relacionado com dois aspetos principais: por um lado, a tipologia de amostras, visto que tratam-se de solos, recolhidos numa zona com declives consideráveis o que facilita o seu transporte e mistura, ao qual acresce o facto de a própria exploração mineira promover uma forte mistura de materiais e a sua dispersão para as zonas envolventes; por outro lado, os processos hidrotermais e metassomáticos relacionados com a instalação do granito e com a mineralização que promoveram a remobilização de muitos dos elementos para as rochas circundantes. Por exemplo, os metassedimentos em torno do granito (raio de aproximadamente 500 m) encontram-se enriquecidos em alguns dos elementos da mineralização (Van de Haar et al., 1993).

Outro aspecto interessante prende-se com o facto de o W e Sn, sendo os elementos caracterizadores da mineralização, estarem contidos no Grupo 1 (granitos) ao invés de

pertencerem ao Grupo 2, representativo da mineralização. De facto, o granito de Regoufe trata-se de um granito especializado, enriquecido em Sn e W (Vriend et al., 1985), onde se encontram os filões mineralizados. Para além disso, estes dois elementos apresentam baixa mobilidade no ambiente supergénico (Kabata-Pendias, 2001), contrariamente a muitos dos outros metais/metaloídes provenientes dos sulfuretos (Grupo 2), o que justifica em parte a sua associação aos elementos do Grupo 1.

Assim, as associações de alguns elementos são, neste caso, explicadas em grande parte pela sua mobilidade e nem sempre pela relação directa à sua fonte primária, o que se justifica pela elevada perturbação inerente a este tipo de ambientes mineiros.

De acordo com os valores apresentados na tabela 4.4 a volframite dos filões de quartzo mineralizados de Regoufe é mais rica na componente hubnerítica (MnWO_4 - $70\% < \text{Mn} < 75\%$) do que na componente ferberítica (FeWO_4), o que justifica a associação do W e Mn (Figura 4.5). A cassiterite apresenta valores que se aproximam da composição ideal SnO_2 , com teores baixos de Nb e Ta e admitindo na sua estrutura pequenas quantidades de Ti, Fe, Nb, Ta e Mn (Favas, 2008).

Tabela 4.4 - Análises químicas médias da volframite e da cassiterite nos filões de quartzo de Regoufe (Favas, 2008).

	Unidade	Volframite	Cassiterite
CaO	%	0.02	n.d.
FeO	%	6.81	0.15
MnO	%	17.51	0.03
Nb ₂ O ₅	%	0.81	0.27
SnO ₂	%	0.05	98.57
Ta ₂ O ₅	%	0.16	0.49
TiO ₂	%	0.07	0.36
WO ₃	%	73.71	n.d.

n.d. – não detetado

De acordo com Favas (2008) as arsenopirites de Regoufe apresentam, na generalidade, teores de Cu+Ag+Mn+Zn+Sn+Bi+Cd inferiores a 0,3 % (Tabela 4.5), por vezes evidenciando um enriquecimento em S deste o bordo para o centro do cristal.

Tabela 4.5. Análises químicas médias da arsenopirite, esfalerite e pirite dos filões de quartzo de Regoufe (Favas, 2008).

	Unidade	Arsenopirite	Esfalerite	Pirite (a)	Pirite (b)
Ag	%	0.03	n.d.	0.02	0.003
As	%	46.23	n.d.	0.44	1.13
Bi	%	0.02	n.d.	n.d.	n.d.
Cd	%	0.04	1.17	0.03	0,06
Cu	%	0.05	0.06	0.04	0,06
Fe	%	35.07	9.28	46.85	46,64
Mn	%	0.04	0.60	0.01	0,01
S	%	18.87	33.02	52.52	51,80
Sn	%	0.03	0.03	0.03	0,02
Zn	%	0.05	55.64	0.09	0,03

(a) Pirite euédrica a subeuédrica; (b) pirite em preenchimento de fraturas da arsenopirite;
n.d. – não detetado.

As esfalerites apresentam um enriquecimento em Cd e esporadicamente em Mn (Tabela 4.5). As pirites apresentam concentrações significativas em As, nomeadamente as pirites que ocorrem a preencher fraturas na arsenopirite. Também é frequente a ocorrência de bismutinite e bismuto nativo inclusos na pirite (Tabela 4.5).

Relativamente aos resultados em Modo Q (Figura 4.6) é possível separar claramente dois grandes grupos: **Grupo A** constituído pelas amostras R39, R13, R43, R42, R44, R45, R38, R36, R10, R49, R29, R35, R33, R34, R53, R18, R4, R50 e R51, num total de 19 amostras e que representam as amostras de solo sob influência do granito de Regoufe; **Grupo B** constituído pelas restantes amostras é uma mistura entre as amostras representativas dos xistos (e que correspondem a solos com ocupação agrícola) e também solos representativos da escombeira.

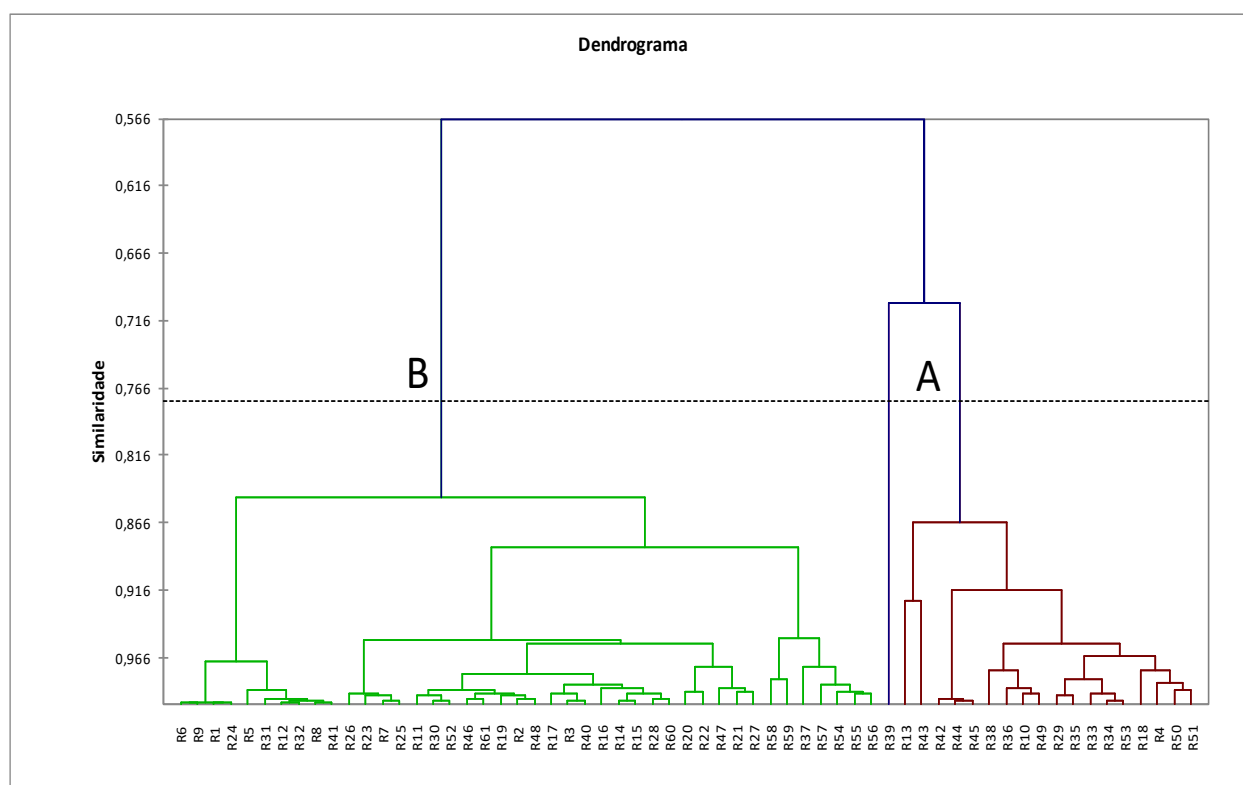


Figura 4.6 - Dendrograma resultante da aplicação da CHA em Modo Q.

Com o objectivo de simplificar a análise da matriz de dados e complementar os resultados obtidos na análise de CHA foi utilizada ainda a Análise em Componentes Principais (ACP), recorrendo a uma matriz de dados composta por 61 indivíduos (amostras) e 44 variáveis (Ag, Al, As, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cs, Cu, Fe, Ga, K, La, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Nb, Ni, P, Pb, Rb, S, Sb, Se, Sn, Sr, Ta, Th, Ti, Tl, U, V, W, Zn, Zr, pH_{CaCl2}, MO, Cond e CTC).

Na tabela 4.6 podemos observar os valores próprios, a variância explicada em cada eixo e a variância acumulada em percentagem dos mesmos.

Tabela 4.6 - Coordenadas das variáveis ativas, valores próprios e variância explicada nas quatro primeiras componentes principais. Apenas se apresentam as variáveis cujos pesos são superiores a $|0,5|$.

CP1		CP2		CP3		CP4	
V. Próprio – 17,28		V. Próprio – 10,19		V. Próprio – 4,11		V. Próprio – 2,67	
Var. – 39,26%		Var. – 23,16%		Var. – 9,35%		Var. – 6,07	
Var. acum. – 39,26%		Var. acum. – 64,42%		Var. acum. – 71,77		Var. acum. – 77,84	
Rb	0,941	Ag	0,939	Ga	-0,511	Ca	0,885
Li	0,930	As	0,919	pH _{CaCl2}	-0,523	P	0,584
Tl	0,928	Sb	0,913	U	-0,542		
Cs	0,882	Cd	0,894	Al	-0,613		
K	0,829	Bi	0,885	Co	-0,678		
Sn	0,801	W	0,827				
Nb	0,759	Pb	0,822				
Ga	0,736	Zn	0,802				
Ta	0,639	Cu	0,645				
Na	0,616	S	0,616				
Be	0,532	Mn	0,525				
Se	-0,520	CTC	-0,517				
Sr	-0,529						
Mo	-0,636						
Cu	-0,659						
Cond	-0,662						
Fe	-0,753						
Th	-0,763						
Ni	-0,781						
Zr	-0,805						
Mg	-0,835						
Ti	-0,836						
V	-0,882						
Ba	-0,891						
Cr	-0,901						
La	-0,927						

CPx – Componente Principal x; V. Próprio – valor próprio; Var. – variância; Var. acum. – variância acumulada

Da análise da tabela verifica-se que 43 variáveis se encontram contidas nas quatro primeiras componentes principais (CP), as quais explicam 77,84% da inércia total: a CP1 contém uma variância de 39,26% e explica 26 das 44 variáveis ativas; a CP2, com uma variância de 23,16%, explica 12 das variáveis ativas; a CP3 contém uma variância de 9,35% e explica 5 das variáveis ativas; a CP4 explica 2 das variáveis e tem uma variância de 6,07%.

Da análise da tabela observa-se ainda que as variáveis com valores de coordenadas superiores a 0,5, em valor absoluto, encontram-se distribuídas pelas 4 componentes principais da seguinte forma:

- **CP1:** Rb, Li, Tl, Cs, K, Sn, Nb, Ga, Ta, Na e Be em oposição às variáveis La, Cr, Ba, V, Ti, Mg, Zr, Ni, Th, Fe Cond, Cu, Mo, Sr, Se;
- **CP2:** Ag, As, Sb, Cd, Bi, W, Pb, Zn, Cu, S e Mn em oposição à CTC;
- **CP3:** (Ga), pH_{CaCl2}, U, Al e Co
- **CP4:** Ca e P

A escolha do número de fatores atendeu a um critério empírico na base dos valores próprios obtidos (Davis, 1986), levando assim à escolha das quatro primeiras CP (Figura 4.7).

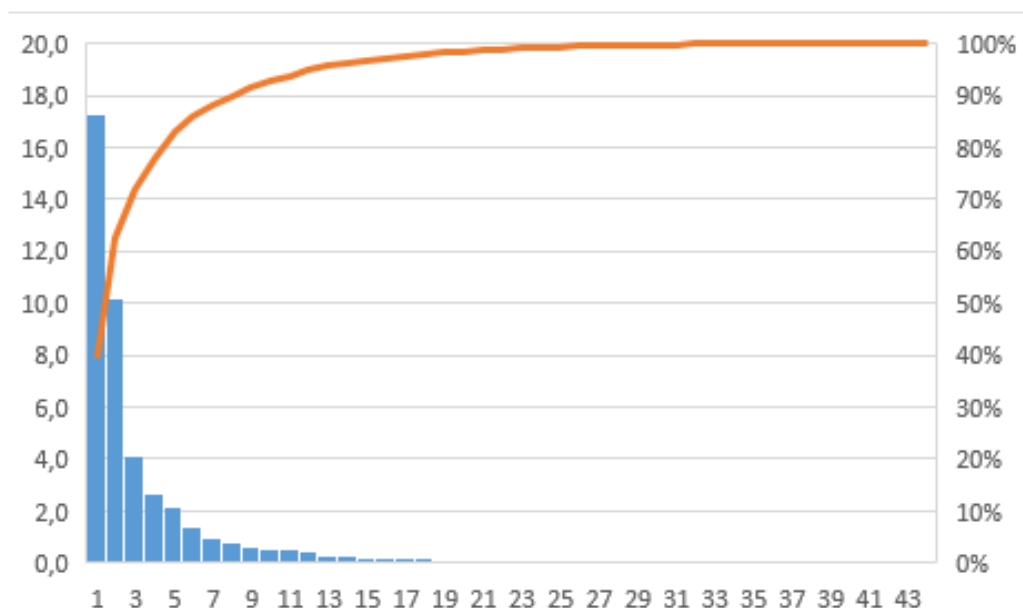


Figura 4.7 - Explicação das quatro primeiras componentes principais da análise ACP.

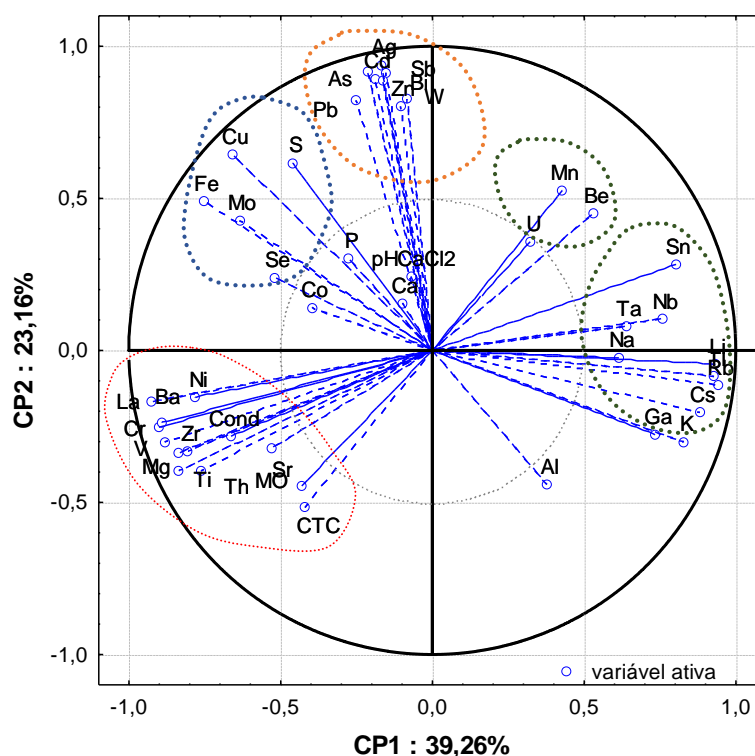


Figura 4.8 - Projeção das coordenadas relativas às 42 variáveis no primeiro plano fatorial (CP1 versus CP2).

A visualização das projeções das variáveis mais representativas nos planos fatoriais permite distinguir as proximidades e oposições existentes entre elas. A representação gráfica de uma análise deste tipo é feita numa circunferência de raio unitário, ao qual se dá o nome de círculo de correlação, e que está centrada na origem dos eixos do plano fatorial. As variáveis projetadas na

proximidade da circunferência são as que melhor se correlacionam com o plano fatorial e, quanto mais próximas estiverem entre si, melhor estão correlacionadas (Pereira & Sousa, 1988).

Para a identificação da qualidade da representação em cada plano fatorial efetuou-se a projeção das variáveis no primeiro plano fatorial, por se considerar que este explica a maioria das variáveis em estudo (Figura 4.8).

Os mapas da figura 4.9 e 4.10 apresentam a cartografia espacial das coordenadas das amostras nas CP1 e CP2, respetivamente, o que permite visualizar a contribuição estimada de cada CP em cada amostra.

A figura 4.9 apresenta a cartografia do CP1, que reflete a associação entre as variáveis La, Cr, Ba, V, Mg, Ti, Zr, Ni, Fe, Th, Mo, Cu, Sr (valores negativos) e as variáveis Rb, Li, Tl, Cs, K, Sn, Nb, Ga, Ta, Na e Be (valores positivos).

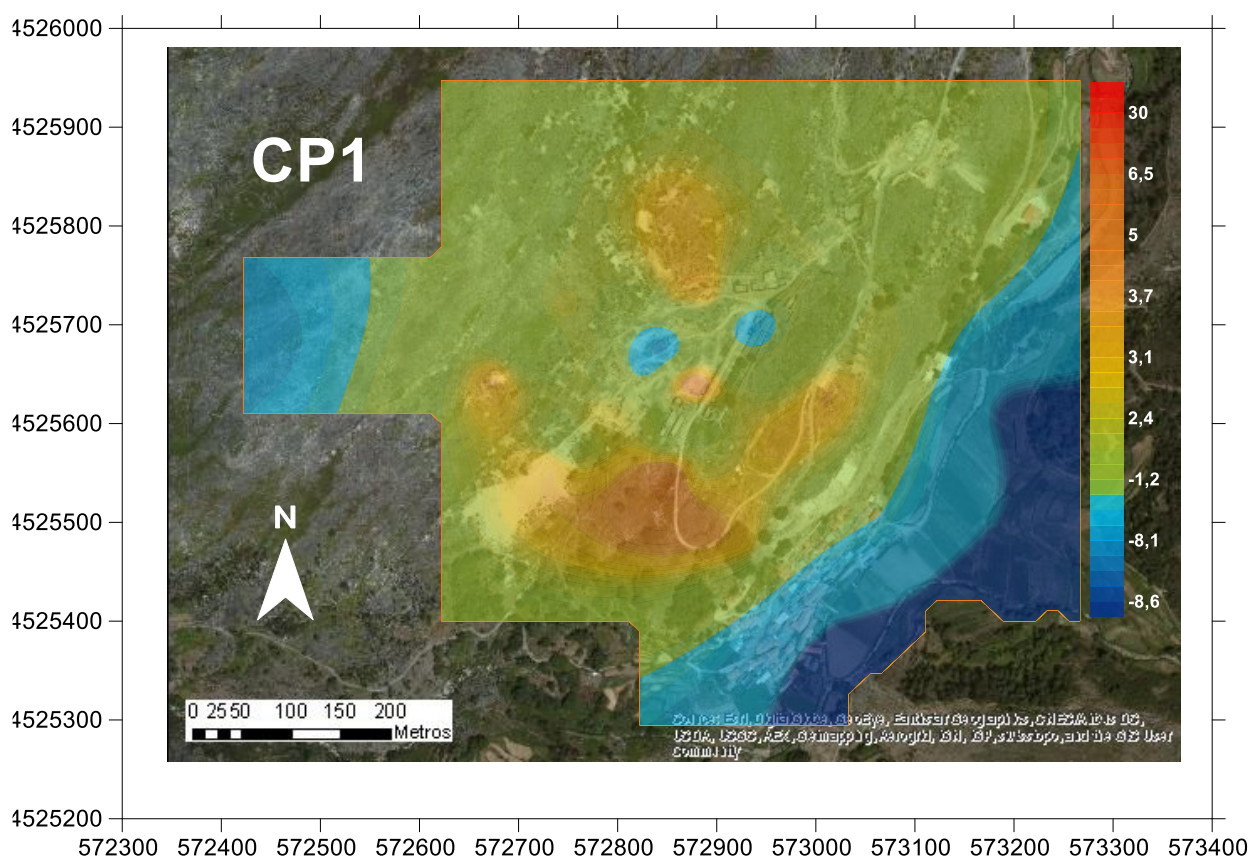


Figura 4.9 - Cartografia das coordenadas das amostras na CP1 [Rb, Li, Tl, Cs, K, Sn, Nb, Ga, Ta, Na e Be - valores positivos em oposição às variáveis La, Cr, Ba, V, Ti, Mg, Zr, Ni, Th, Fe, Cond, Cu, Mo, Sr, Se – valores negativos]. As variáveis explicadas no eixo são apresentadas por ordem decrescente de importância das respetivas coordenadas.

No primeiro plano fatorial (fator 1 e 2) constata-se que na CP1 são explicadas as variáveis associadas à geologia (Rb, Li, Tl, Cs, K, Sn, Nb, Ga, Ta, Na e Be – granitos) em oposição à associação (La, Cr, Ba, V, Ti, Mg, Zr, Ni, Th, Fe, Cond, Cu, Mo, Sr, Se – xistos), enquanto no eixo 2 encontram-se representadas as associações de variáveis As-Ag-Bi-Cd-Pb-Sb-Zn; Be-Mn-W; S-Cu-Fe-Mo-Se associadas à paragénese complexa da mina de Regoufe (Figura 4.10).

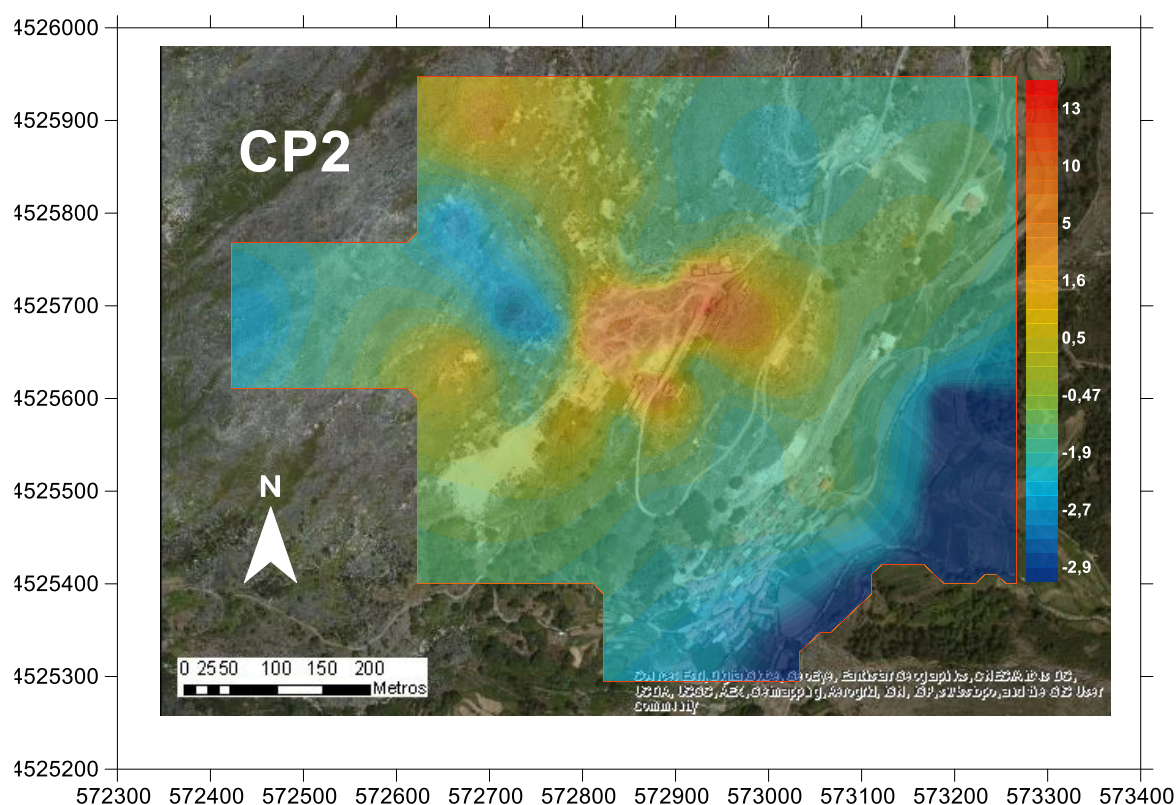


Figura 4.10 - Cartografia das coordenadas das amostras no CP2 [Ag, As, Sb, Cd, Bi, W, Pb, Zn, Cu, S e Mn - valores positivos]. As variáveis explicadas no eixo são apresentadas por ordem decrescente de importância das respectivas coordenadas.

4.1.3. Comportamento dos elementos potencialmente tóxicos (EPT) e definição das áreas contaminadas

Com base na toxicidade dos elementos e nas associações anteriormente obtidas, efetuou-se o estudo dos elementos: Ag, As, Bi, Cd, Cu, Fe, Mo, Mn, Pb, S, Sb, W e Zn. Na tabela 4.7 apresenta-se os dados estatísticos e os parâmetros que caracterizam o tipo de distribuição.

Tabela 4.7 - Tipo de distribuição dos elementos referentes à contaminação.

Elemento	Ag	As	Bi	Cd	Cu	Fe	Mo	Mn	Pb	S	Sb	W	Zn
Min	0,01	10	0,6	0,06	1,6	0,73	0,2	239	14	0,02	0,6	11,1	67
Medn	0,26	1112	2,8	1,5	13	1,44	0,7	755	54	0,02	2,8	118,9	172
Média	0,59	2559	5,9	3,6	25	2,09	0,9	787	84	0,04	5,9	198,6	238
D.P.	0,98	4947	7,9	6	26,7	1,58	0,55	281,44	101	0,05	7,9	359,3	211
Máx	5,47	23876	40,1	31,9	33,8	7,53	2,3	984	597	0,27	40,1	2226	1320
Assim	+	+	+	+	+	+	+	-	+	+	+	-	+
Curt	P	P	P	P	P	P	L	P	P	P	P	P	P

Min. – mínimo; Máx. – máximo; Medn. – mediana; D.P. – desvio padrão; Assim. – assimetria; Curt. – curtose; P – Distribuição Platicúrtica; L - Distribuição Leptocúrtica; +/- – distribuição com assimetria positiva ou negativa.

4.1.3.1 Cartografia espacial dos parâmetros edáficos e dos teores dos elementos

A cartografia espacial relaciona os valores de um dado parâmetro das amostras com o local de amostragem, permitindo que sejam estabelecidos gradientes de variação composicional, tendo

em consideração o método de interpolação escolhido, que neste caso foi o método de krigagem ordinária. Pretendeu-se com este procedimento, avaliar a distribuição espacial dos diferentes parâmetros e identificar o posicionamento de eventuais anomalias geoquímicas.

As cartas apresentadas nas figuras 4.11 a 4.25 representam a variação espacial das variáveis pH, condutividade elétrica (CE), matéria orgânica (MO) e da Capacidade de Troca Catiónica (CTC), assim como dos elementos associados à componente antrópica (identificados a partir da CHA e da ACP – Ag, As, Bi, Cd, Cu, Fe, Mo, Mn, Pb, S, Sb, W e Zn). Os limites das classes cartografadas correspondem aos valores dos percentis. Para a elaboração dos mapas foram utilizados os seguintes intervalos: [Mín – 25%]; [25-50%]; [50-75%]; [75-90%]; [90-95%]; [95-97,5%] e [97,5–Máx]. Apresentam-se também os diagramas de extremos e quartis e os respectivos histogramas de distribuição dos teores (a cor roxa representam os valores máximos admissíveis para zonas agrícolas e a cor vermelha os valores máximos admissíveis para zonas residenciais).

A figura 4.11 apresenta a cartografia espacial da variável pH tendo em consideração os respectivos valores dos percentis.

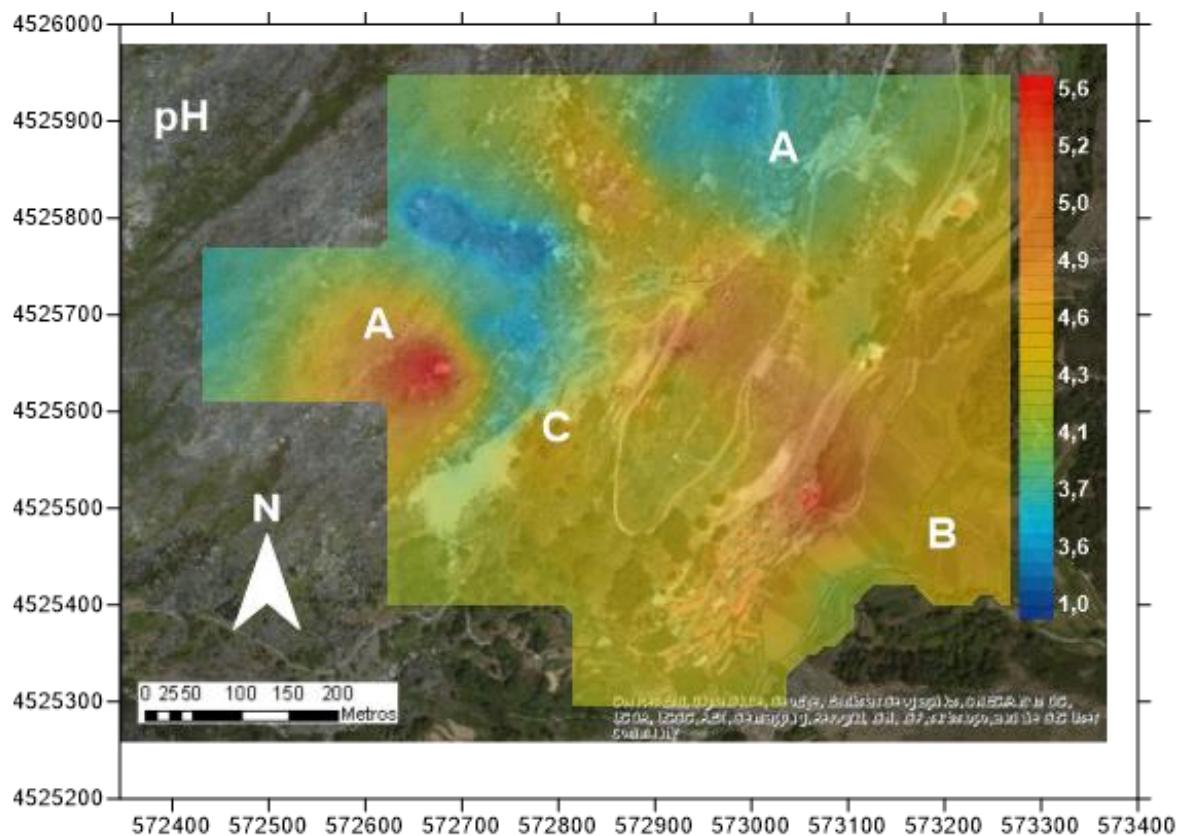


Figura 4.11 - Cartografia espacial da variável pH (determinação em CaCl_2) com base nos valores dos percentis para a fração granulométrica <2 mm.

Segundo a escala adoptada pela USDA Natural Resources Conservation Service (1998) verifica-se que os solos naturais localizados na encosta (A) são extremamente ácidos, enquanto os solos agrícolas (B) apresentam um carácter fortemente a moderadamente ácido. Os materiais de escombreira (C) variam entre fortemente a moderadamente ácidos. Utilizando a escala de

Pratolongo, constata-se que os solos naturais apresentam um carácter hiperácido, os solos agrícolas são ácidos, enquanto os materiais de escombreira são ácidos a hiperácidos.

A figura 4.12 apresenta a cartografia espacial da variável CE tendo em consideração a classificação proposta por Johnson et al. (2002). De acordo com os valores registados verifica-se que os solos se enquadram na classe de valores baixos ($0 - 170 \mu\text{S cm}^{-1}$). Os valores mais elevados foram registados nos solos agrícolas e podem reflectir a introdução de adubos nestes solos. Em contrapartida os valores mais baixos foram registados na escombreira principalmente devido à quantidade muito elevada de quartzo, que é um mineral muito pouco reativo.

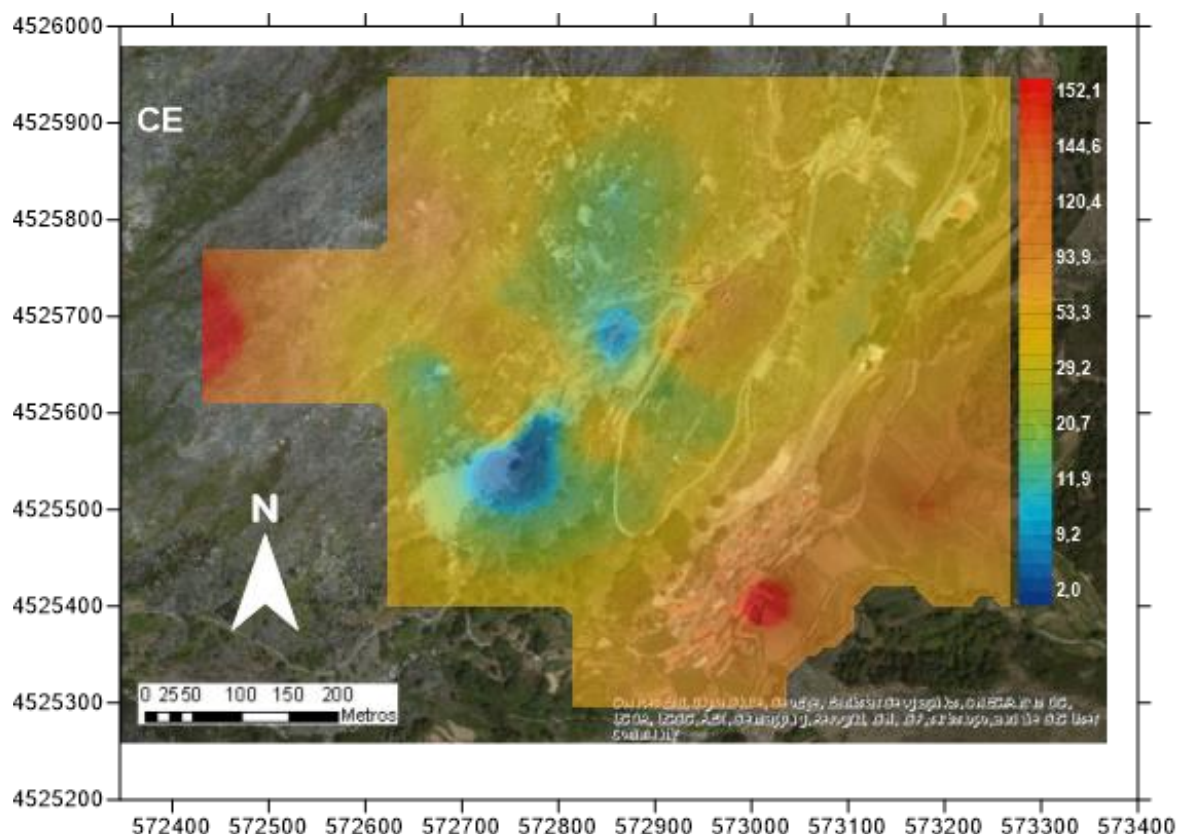


Figura 4.12 - Cartografia espacial da variável condutividade elétrica (CE) (determinação após 24 horas) com base nos valores dos percentis (valores em $\mu\text{S cm}^{-1}$) para a fração granulométrica $< 2 \text{ mm}$.

A figura 4.13 apresenta a cartografia espacial de teores da MO tendo em consideração a classificação de Costa (1995). Pode-se constatar que as amostras das escombreira (C) apresentam valores muito baixos a baixos de MO ($< 2\%$), devido fundamentalmente à natureza quartzosa do material e também à sua textura francamente arenosa. Os valores mais altos ($> 7\%$) ocorrem em solos naturais com forte cobertura vegetal e nos campos agrícolas.

A figura 4.14 apresenta a cartografia dos valores de CTC, cujas classes foram estabelecidas a partir dos valores dos percentis.

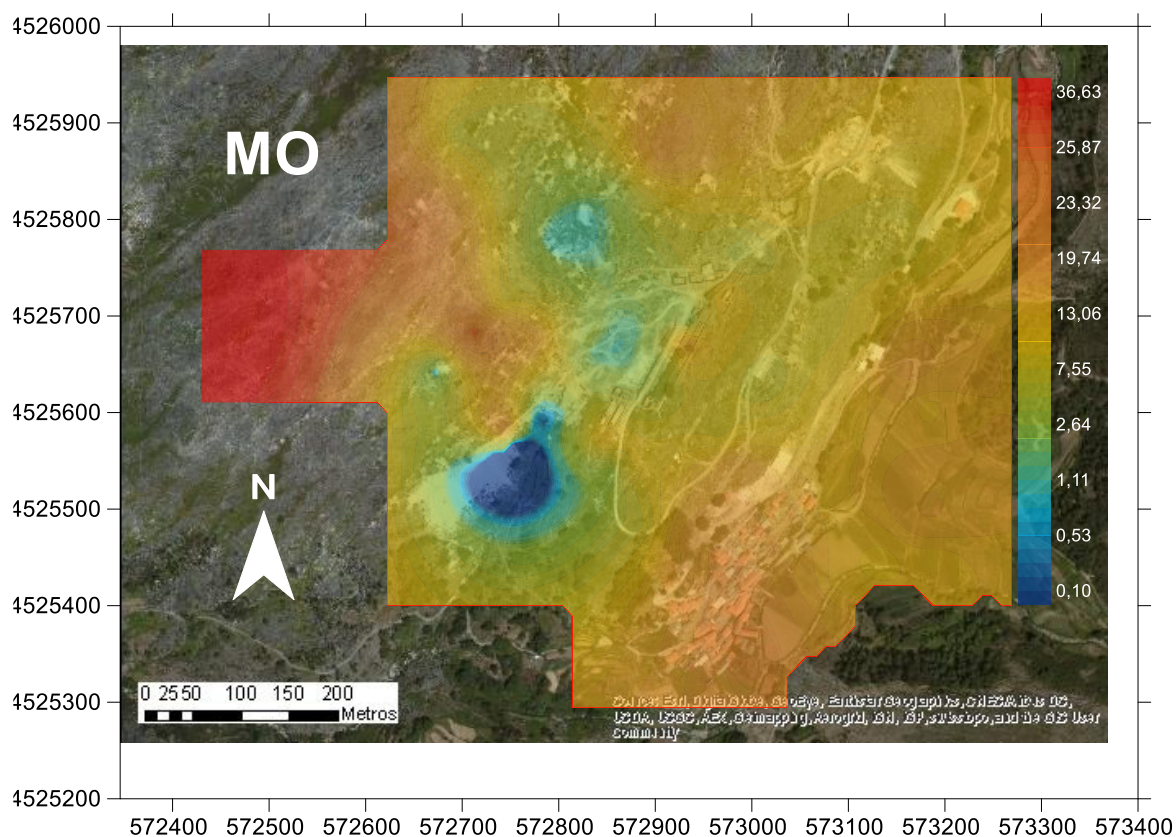


Figura 4.13 - Cartografia espacial da variável matéria orgânica (MO) com base nos valores dos percentis (valores em %) para a fração granulométrica <2 mm.

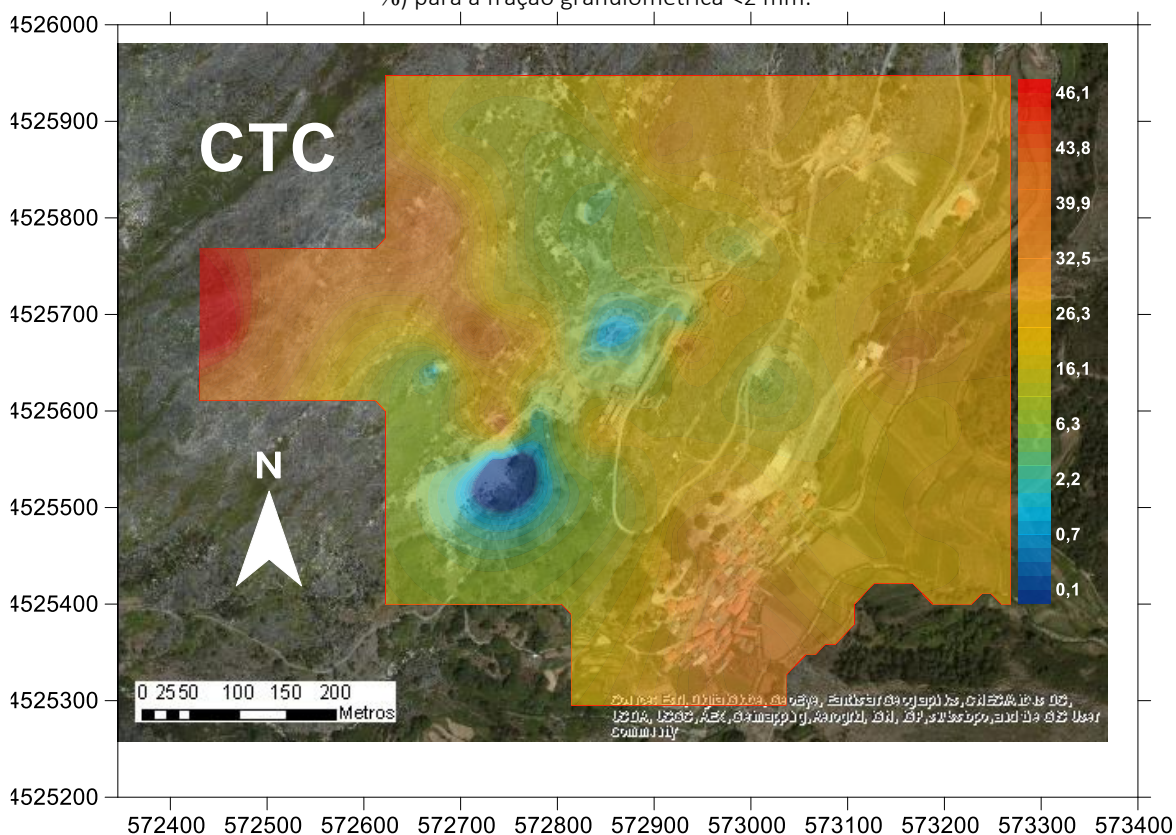


Figura 4.14 - Cartografia espacial da variável Capacidade de Troca Catiônica (CTC) com base nos valores dos percentis (valores em $\text{cmol}^+ \text{kg}^{-1}$) para a fração granulométrica <2 mm.

As amostras do material da escombreira apresentam, na generalidade, uma reduzida CTC. Estas caracterizam-se por % baixas de MO, uma textura arenosa com baixa quantidade de material argiloso. Os valores mais elevados de CTC (20 e $30 \text{ cmol}^+ \text{ kg}^{-1}$) foram obtidos nas amostras com valores mais elevados de MO (em solos naturais e nos solos agrícolas) e com texturas mais finas.

A figura 4.15 apresenta a cartografia dos valores de concentração de Ag, cujas classes foram estabelecidas a partir dos valores dos percentis. Os teores mais elevados ocorrem nos solos mineiros e nos sectores sob influência da auréola de contaminação (Figura 4.15).

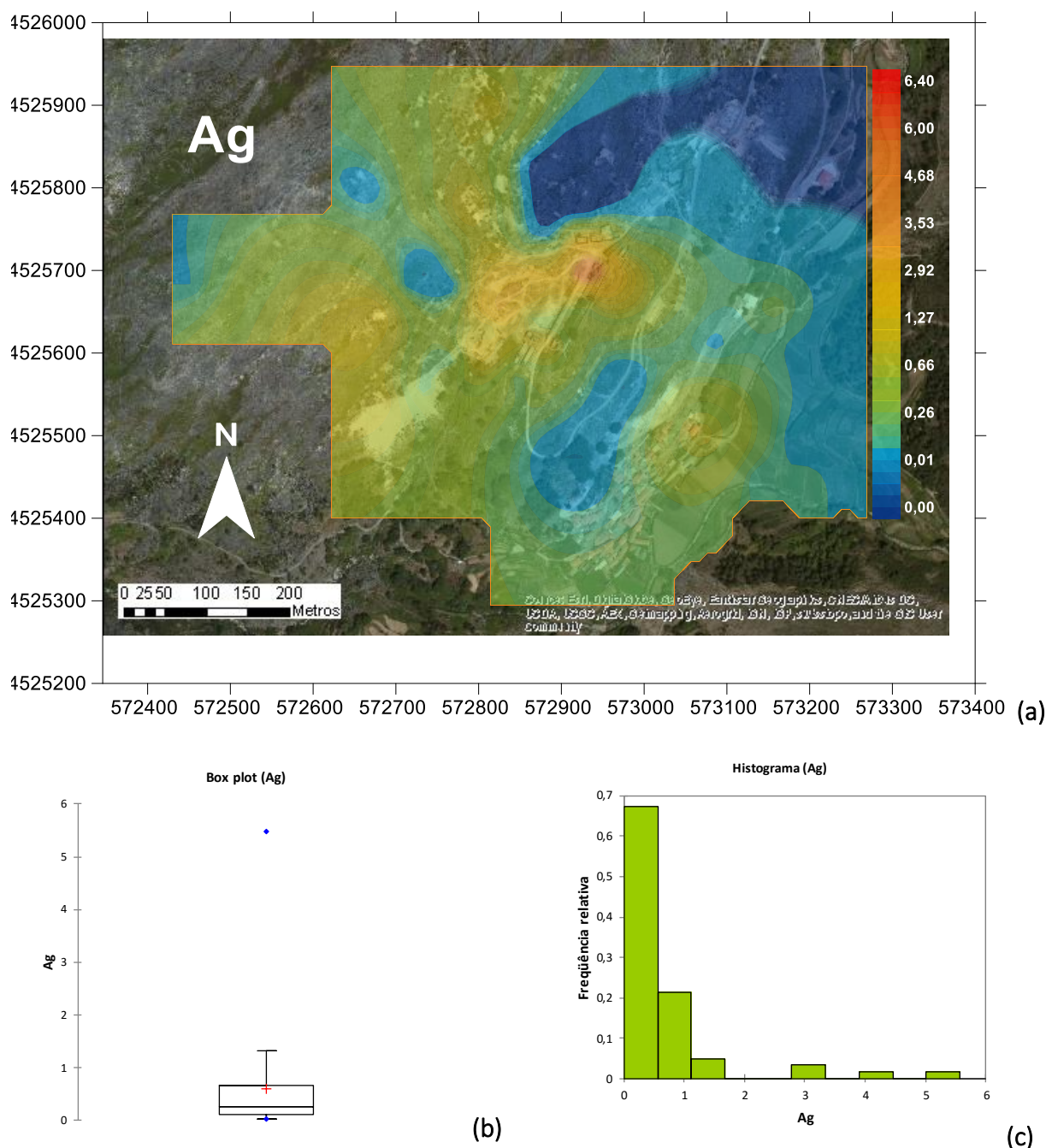


Figura 4.15 - (a) Cartografia espacial da variável Ag com base nos valores dos percentis (valores em mg kg^{-1}) para a fração granulométrica $<2 \text{ mm}$; (b) diagrama de extremos e quartis; (c) histograma com a distribuição das concentrações pelas respectivas classe. Na figura apresentam-se os valores de referência para comparação.

Os teores mais elevados ultrapassam o intervalo de variação indicado por Adriano (2001) como o mais frequente nos solos a nível mundial ($<0,1 - 1 \text{ mg kg}^{-1}$), sendo na sua maioria superiores ao nível de referência ($0,35 \text{ mg kg}^{-1}$) indicado na norma de Ontário para locais contaminados (Guidelines for use at contaminated sites in Ontario, 1997). A Ag correlaciona-se de forma positiva com o W, o As, o Fe, o Sn, o Bi, o pH, o Mn e o Zn e de forma negativa com o Ni e o Cr.

A figura 4.16 apresenta a cartografia dos valores de concentração de As, cujas classes foram estabelecidas a partir dos valores dos percentis

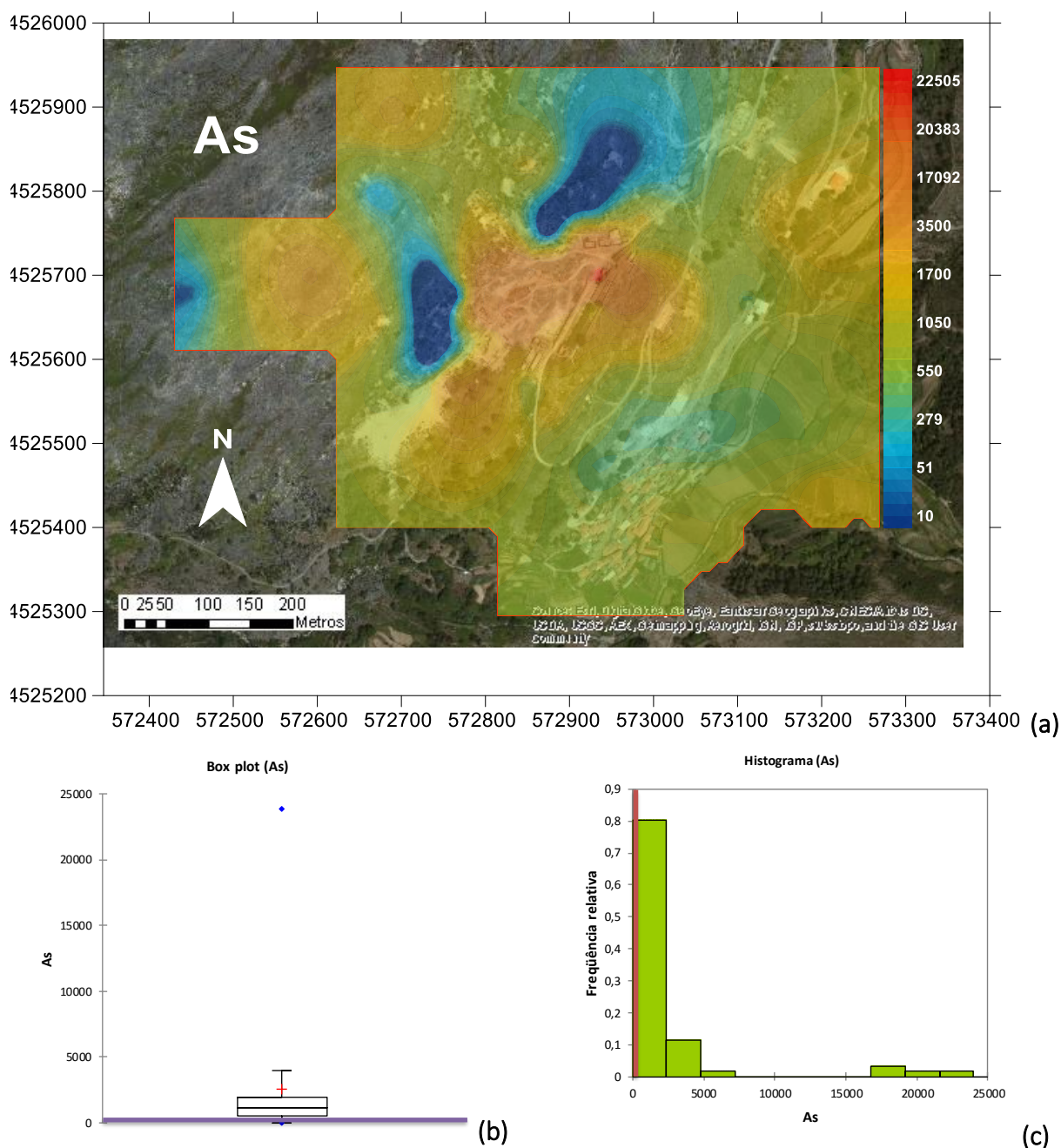


Figura 4.16 - (a) Cartografia espacial da variável As com base nos valores dos percentis (valores em mg kg^{-1}) para a fração granulométrica $<2 \text{ mm}$; (b)diagrama de extremos e quartis; (c) histograma com a distribuição das concentrações pelas respectivas classe. Na figura apresentam-se os valores de referência para comparação.

O teor médio de As dos solos na área de estudo (2560 mg kg^{-1}) encontra-se acima dos valores médios reportado por De Vos et al. (2006) tidos como usuais para solos superficiais (7 mg kg^{-1}), superando em cerca de 233 vezes os valores médios para solos portugueses (11 mg kg^{-1}) e cerca de 512 vezes o valor médio apontado por Reimann & Caritat (1998).

Da análise da figura 4.16 pode-se constatar que todas as amostras apresentam teores de As superiores ao limite máximo admitido para solos agrícolas (12 mg kg^{-1}) segundo a norma de Ontário para locais contaminados (Guidelines for use at contaminated sites in Ontario, 1997). Tal como referido anteriormente, o As correlaciona-se positivamente com a generalidade dos elementos caracterizadores da paragénese da mina de Regoufe (Ag, Bi, Cd, Cu, Pb, Sb, W).

O arsénio (As) que apesar de quimicamente não ser um metal, mas sim um metalóide (propriedades intermédias entre as dos metais e as dos não-metais), é o elemento contaminante de maior preocupação nesta área mineira. Este elemento forma complexos orgânicos e inorgânicos com diferentes estados de valência, -3, +3, 0 e +5, sendo os mais importantes os de As (III), presentes em ambientes redutores, e os de As (V) em ambientes oxidantes. Os compostos inorgânicos são os mais tóxicos (ATSDR, 2007). Apesar de ser um elemento vestigial da crosta terrestre, fontes antropogénicas como a atividade mineira podem contribuir para um aumento muito significativo dos seus teores solos, sedimentos, águas e plantas.

O As pode ter um grande impacto na saúde humana, sendo que os efeitos toxicológicos associados ao envenenamento crónico, decorrente da exposição prolongada a compostos de As, são muito variáveis, podendo originar lesões cutâneas, vasculares e hematológicas graves, bem como perturbações neurológicas, diminuição da atividade sexual e malformações congénitas (Cunha & Duarte, 2008). Para uma concentração de arsénio de $0,5 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$ estima-se um risco de cancro de 1 em cada 10000 indivíduos, sendo que aumenta drasticamente de 1 em cada 100 indivíduos, para uma concentração de $50 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$. As espécies de arsenito apresentam um elevado grau de toxicidade e ocorrem maioritariamente em águas subterrâneas, tendo os compostos inorgânicos de arsénio um efeito neurotóxico, atingindo o sistema nervoso periférico (Cunha & Duarte, 2008).

A figura 4.17 apresenta a cartografia dos valores de concentração de Bi, cujas classes foram estabelecidas a partir dos valores dos percentis. O Bi apresenta um teor médio de $23,3 \text{ mg kg}^{-1}$, valor que é cerca de 77,6 e 93,2 vezes superior aos valores médios fundo geoquímico mundial ($0,3$ e $0,25 \text{ mg kg}^{-1}$) apontados por Reimann e Caritat (1998) e por Kabata-Pendias (2001), respetivamente. Os teores mais elevados em Bi foram encontrados nas amostras representativas da escombreira (Figura 4.17), onde os valores registados variavam entre $115,9$ e $183,4 \text{ mg kg}^{-1}$, correspondendo a um enriquecimento de 386 a 464 vezes superior aos valores médios indicados pelos referidos autores.

O Bi correlaciona-se positivamente com os elementos Cd, Cu, Pb e Sb, ou seja, com os elementos característicos da mineralização. De referir que uma grande parte da área em estudo apresenta valores superiores a $2,0 \text{ mg kg}^{-1}$, consideravelmente superiores aos teores usuais em solos, como referido anteriormente.

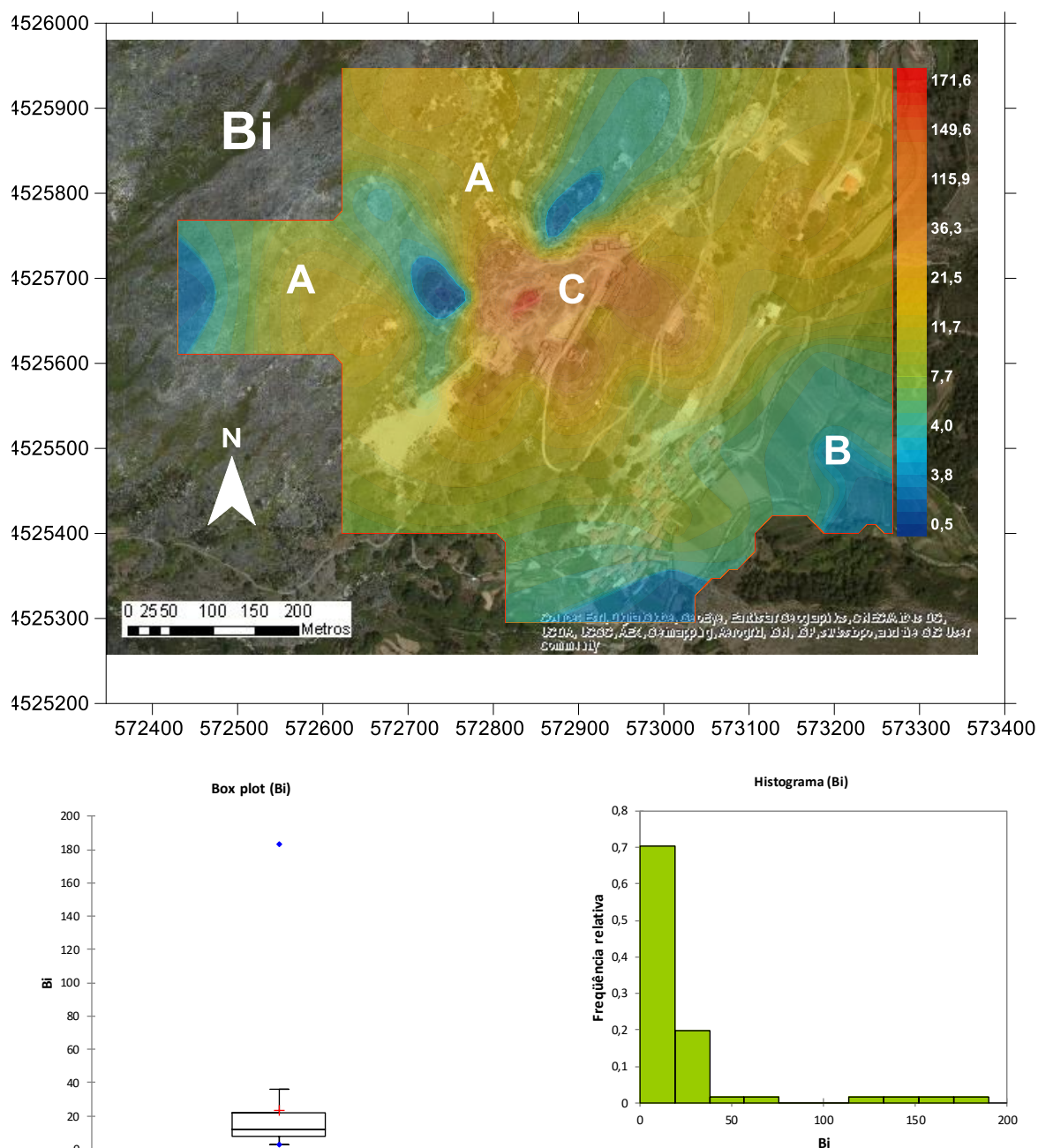


Figura 4.17 - (a) Cartografia espacial da variável Bi com base nos valores dos percentis (valores em mg kg^{-1}) para a fração granulométrica $<2 \text{ mm}$; (b)diagrama de extremos e quartis; (c) histograma com a distribuição das concentrações pelas respectivas classe. Na figura apresentam-se os valores de referência para comparação.

A figura 4.18 apresenta a cartografia dos valores de concentração de Cd, cujas classes foram estabelecidas a partir dos valores dos percentis. O valor médio do Cd para a globalidade das amostras ($3,6 \text{ mg kg}^{-1}$) encontra-se acima do valor médio reportado por De Vos et al. (2006), como típicos para solos superficiais ($0,15 \text{ mg kg}^{-1}$), ultrapassando em cerca de 36 vezes os valor médio para solos portugueses ($0,1 \text{ mg kg}^{-1}$) e cerca de 12 vezes o valor médio apontado por Reimann & Caritat (1998).

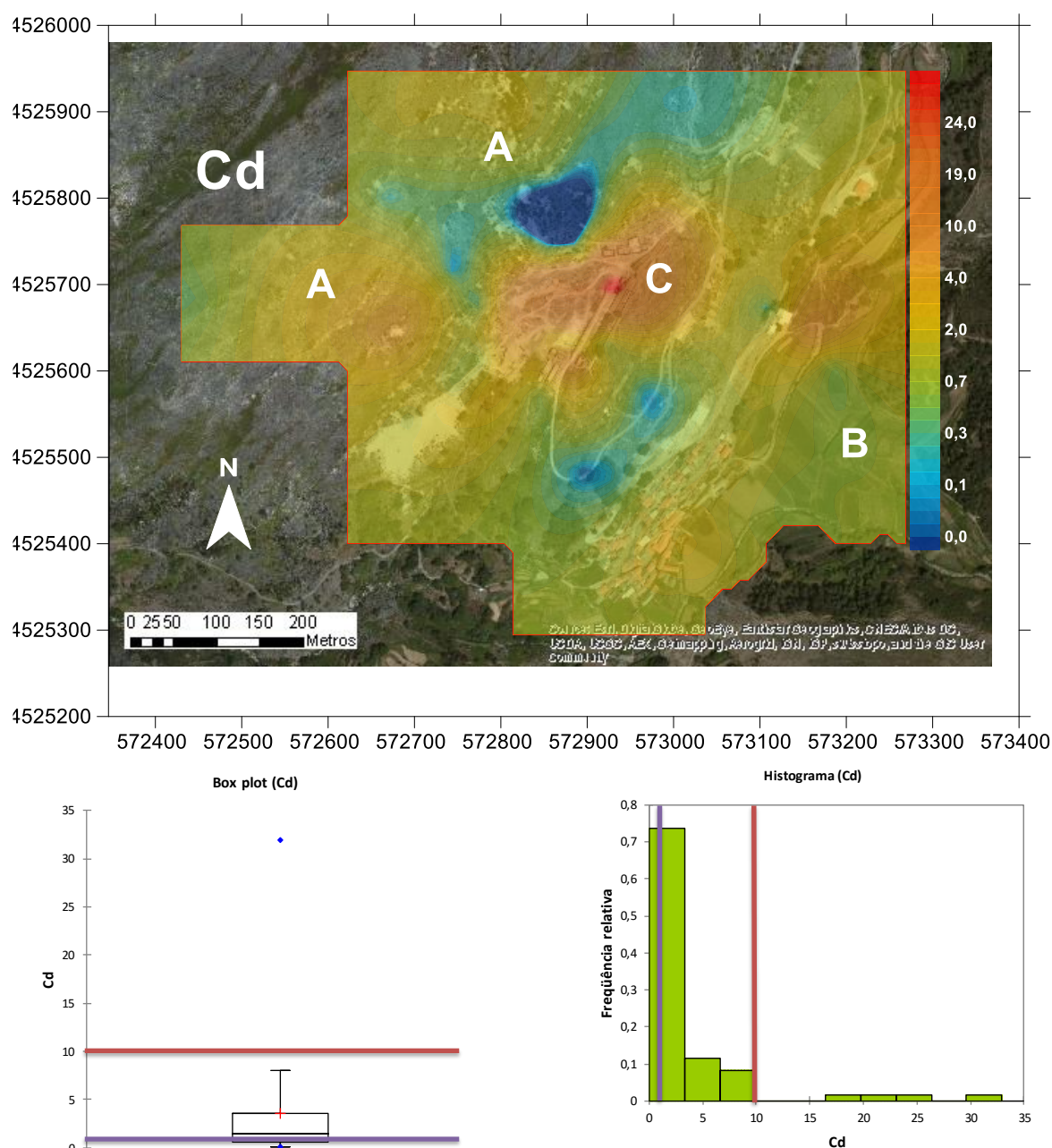


Figura 4.18. – (a) Cartografia espacial da variável Cd com base nos valores dos percentis (valores em mg kg⁻¹) para a fração granulométrica <2 mm; (b) diagrama de extremos e quartis; (c) histograma com a distribuição das concentrações pelas respectivas classe. Na figura apresentam-se os valores de referência para comparação.

Os teores mais elevados ocorrem nas amostras representativas da escombreira (Figura 4.17). Todas as amostras da escombreira apresentam teores de Cd superiores ao limite máximo admitido para solos agrícolas quer pela norma de Ontário para locais contaminados (Guidelines for use at contaminated sites in Ontario, 1997), quer pelas directrizes de Alberta (Alberta, 2010). Além das correlações deste elemento com o Zn (por substituir o Zn na estrutura cristalina das esfalerites), podemos ainda assinalar que o Cd também se correlaciona de forma positiva com a Ag, As, Bi, Cu, Pb, Sb, W (Tabela 4.2 e Anexo 3).

A figura 4.19 apresenta a cartografia das concentrações de Cu tendo como referência os valores dos percentis. O valor médio de Cu (25 mg kg⁻¹) situa-se dentro do intervalo de variação reportado

por vários autores, como representativo, a nível mundial, dos teores típicos para solos não contaminados (6 e os 60 mg kg⁻¹) (Reimann & Caritat, 1998; Kabata-Pendias, 2001). Contudo, a maioria dos teores de Cu determinados encontram-se acima do valor médio proposto por De Vos et al. (2006) como típico em solos superficiais (0,15 mg kg⁻¹).

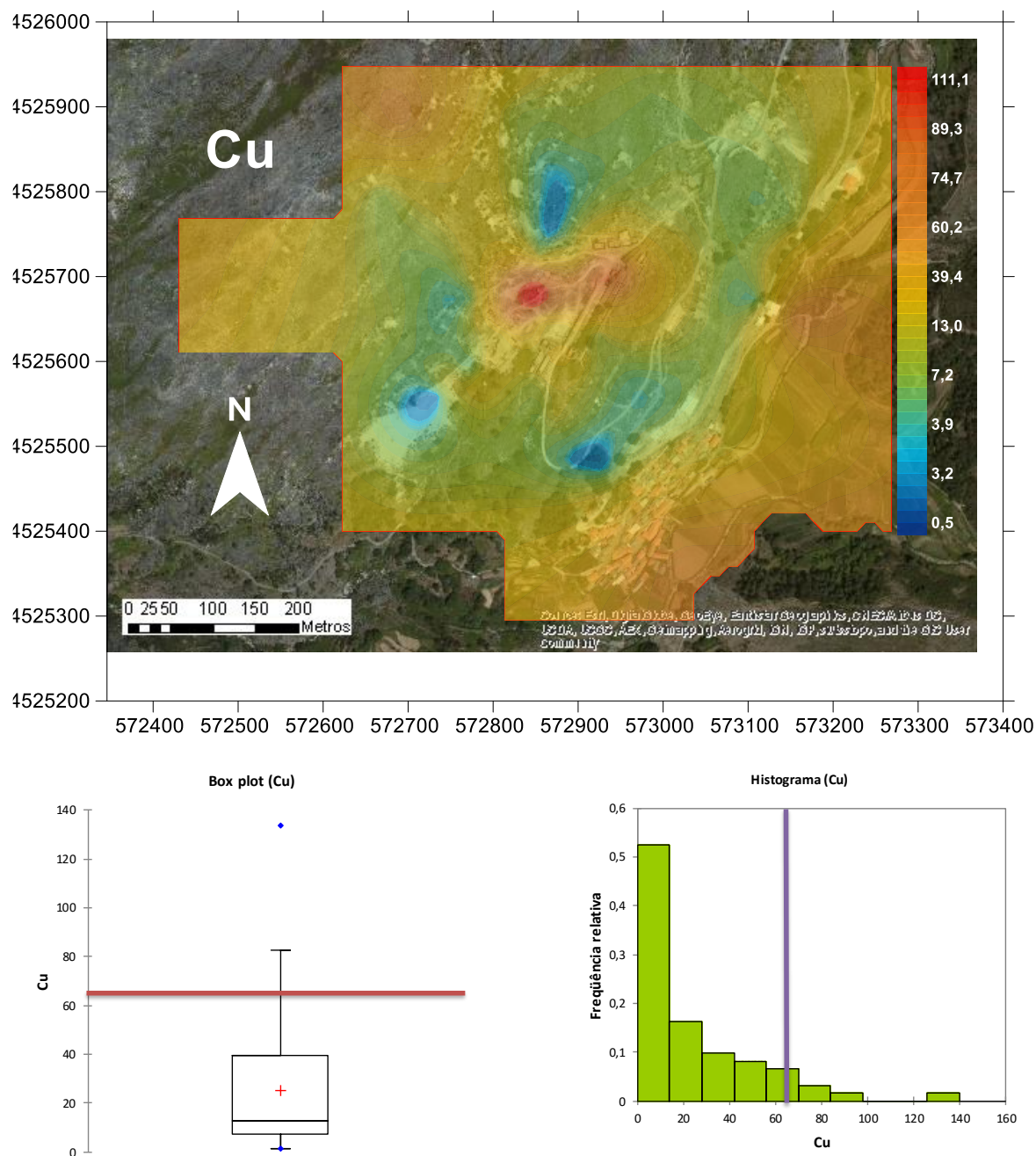


Figura 4.19 - (a) Cartografia espacial da variável Cu com base nos valores dos percentis (valores em mg kg⁻¹) para a fração granulométrica <2 mm; (b)diagrama de extremos e quartis; (c) histograma com a distribuição das concentrações pelas respectivas classe. Na figura apresentam-se os valores de referência para comparação.

Constata-se ainda que as amostras representativas da escombreira principal (Figura 4.19) apresentam concentrações de Cu superiores ao limite máximo admitido para solos agrícolas, segundo a norma de qualidade para solos agrícolas de Ontário e de Alberta (63 mg kg⁻¹ - Guidelines for use at contaminated sites in Ontario (1997); Alberta, 2010). As amostras recolhidas em solos

agrícolas apresentaram valores que variaram entre 33,2 e 69,6 mg kg⁻¹. Comparando com o valor da mediana de Cu nos solos portugueses (16 mg kg⁻¹ - Ferreira, 2004), verifica-se que estes solos estão enriquecidos de 2 a 4 vezes. O Cu apresenta correlações positivas com as variáveis As, Bi, Cd, Fe, Mo e Pb.

A figura 4.20 apresenta a cartografia dos valores de concentração de Mo, cujas classes foram estabelecidas a partir dos valores dos percentis. Os teores variam entre 0,2 mg kg⁻¹ e 2,3 mg kg⁻¹ sendo que o valor da mediana é de 0,7 mg kg⁻¹.

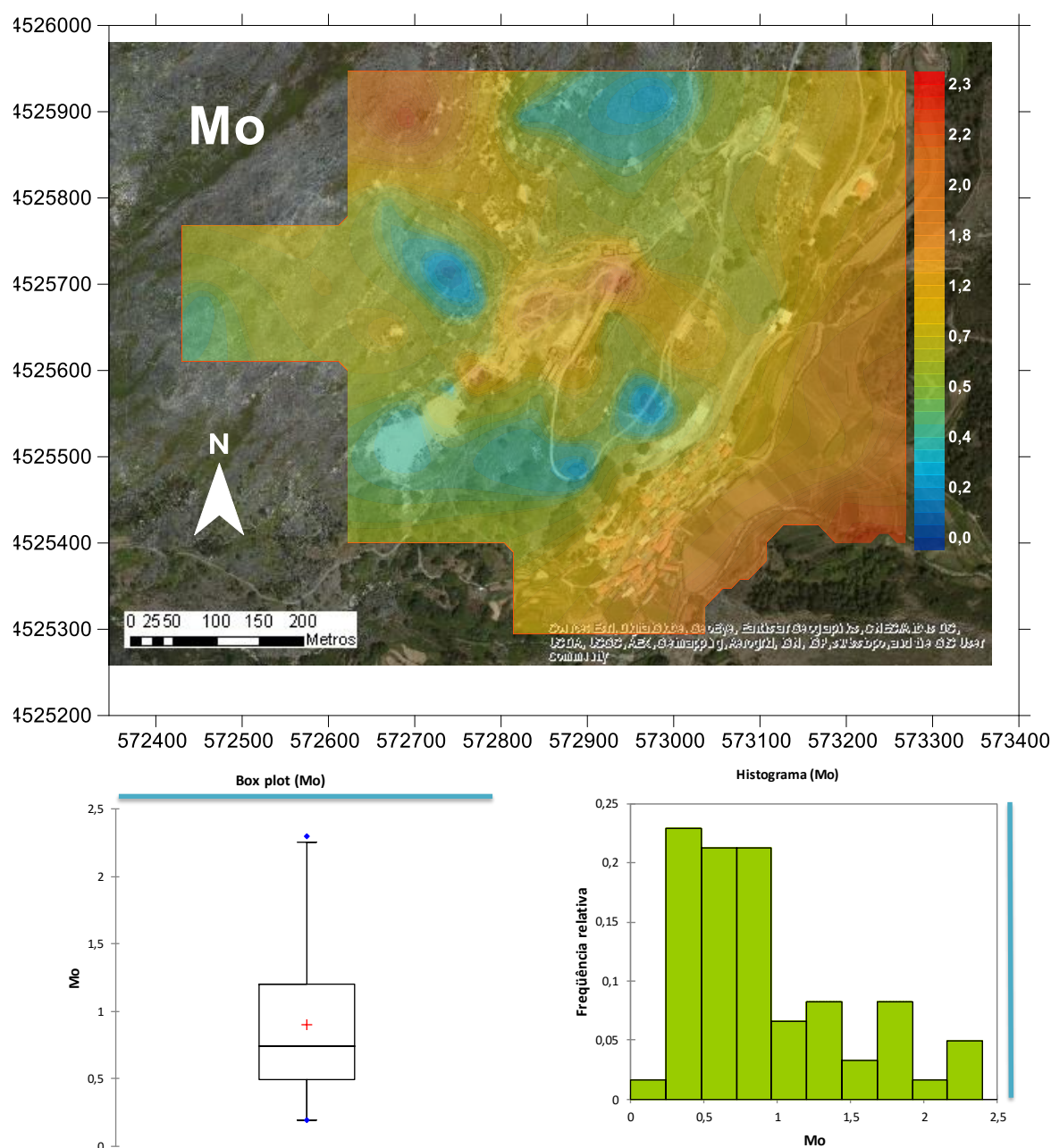


Figura 4.20 - (a) Cartografia espacial da variável Mo com base nos valores dos percentis (valores em mg kg⁻¹) para a fração granulométrica <2 mm; (b) diagrama de extremos e quartis; (c) histograma com a distribuição das concentrações pelas respectivas classe. Na figura apresentam-se os valores de referência para comparação.

Verifica-se também que uma grande número de amostras apresenta valores acima do valor reportado por De Vos et al. (2006) ($0,62 \text{ mg kg}^{-1}$) e 27% supera o valor ($1,2 \text{ mg kg}^{-1}$) indicado por Reimann & Caritat (1998). A grande maioria das amostras apresenta teores acima do valor estabelecido por Ferreira (2004), mas nenhuma excede o valor guia. Os solos agrícolas apresentam teores elevados em Mo ($0,9 \text{ mg kg}^{-1}$ e $2,2 \text{ mg kg}^{-1}$) assim como os materiais de escombreira. O Mo correciona-se positivamente com o Cu e o Fe.

A figura 4.21 apresenta a cartografia dos valores de concentração de Pb, cujas classes foram estabelecidas a partir dos valores dos percentis.

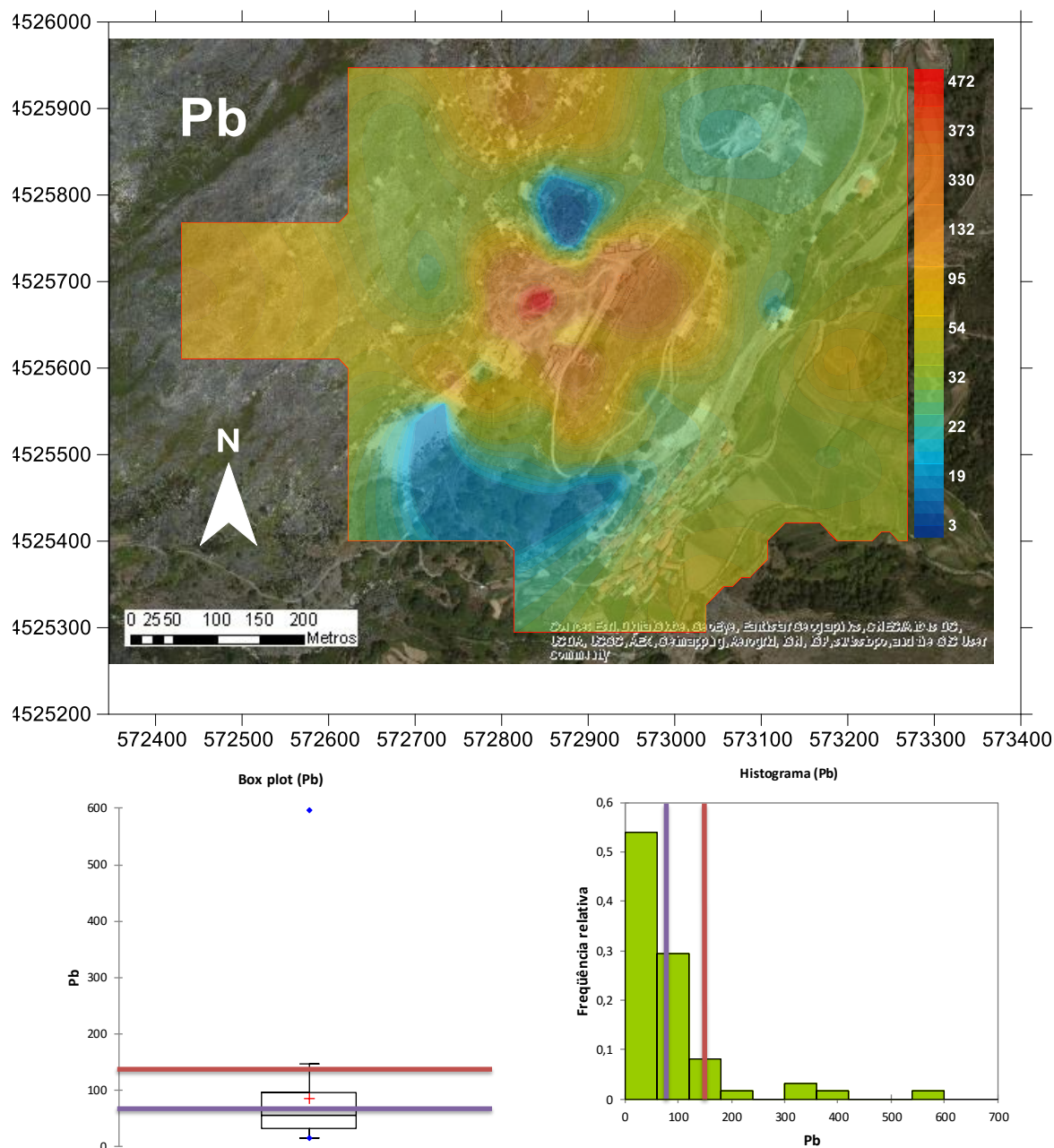


Figura 4.21 - (a) Cartografia espacial da variável Pb com base nos valores dos percentis (valores em mg kg^{-1}) para a fração granulométrica $<2 \text{ mm}$; (b)diagrama de extremos e quartis; (c) histograma com a distribuição das concentrações pelas respectivas classe. Na figura apresentam-se os valores de referência para comparação.

O valor médio de Pb nos solos é de $83,9 \text{ mg kg}^{-1}$ superando em 5 vezes, o valor médio estabelecido por Reimann e Caritat (1998) e em 3,7 vezes o valor proposto por De Vos et al. (2006). O Pb correlaciona-se positivamente com As, Bi, Cd, Fe, Mo. À semelhança do As, Cd e Cu, a distribuição dos teores de Pb mostra que os valores mais elevados correspondem à área de influência da escombreira (Figura 4.21). Os solos agrícolas apresentaram valores entre 54 e 95 mg kg^{-1} , que são superiores ao valor das Directrizes de Alberta (70 mg kg^{-1}) (Alberta, 2010).

A figura 4.21 apresenta a cartografia dos valores de concentração de S cujas classes foram estabelecidas a partir dos valores dos percentis.

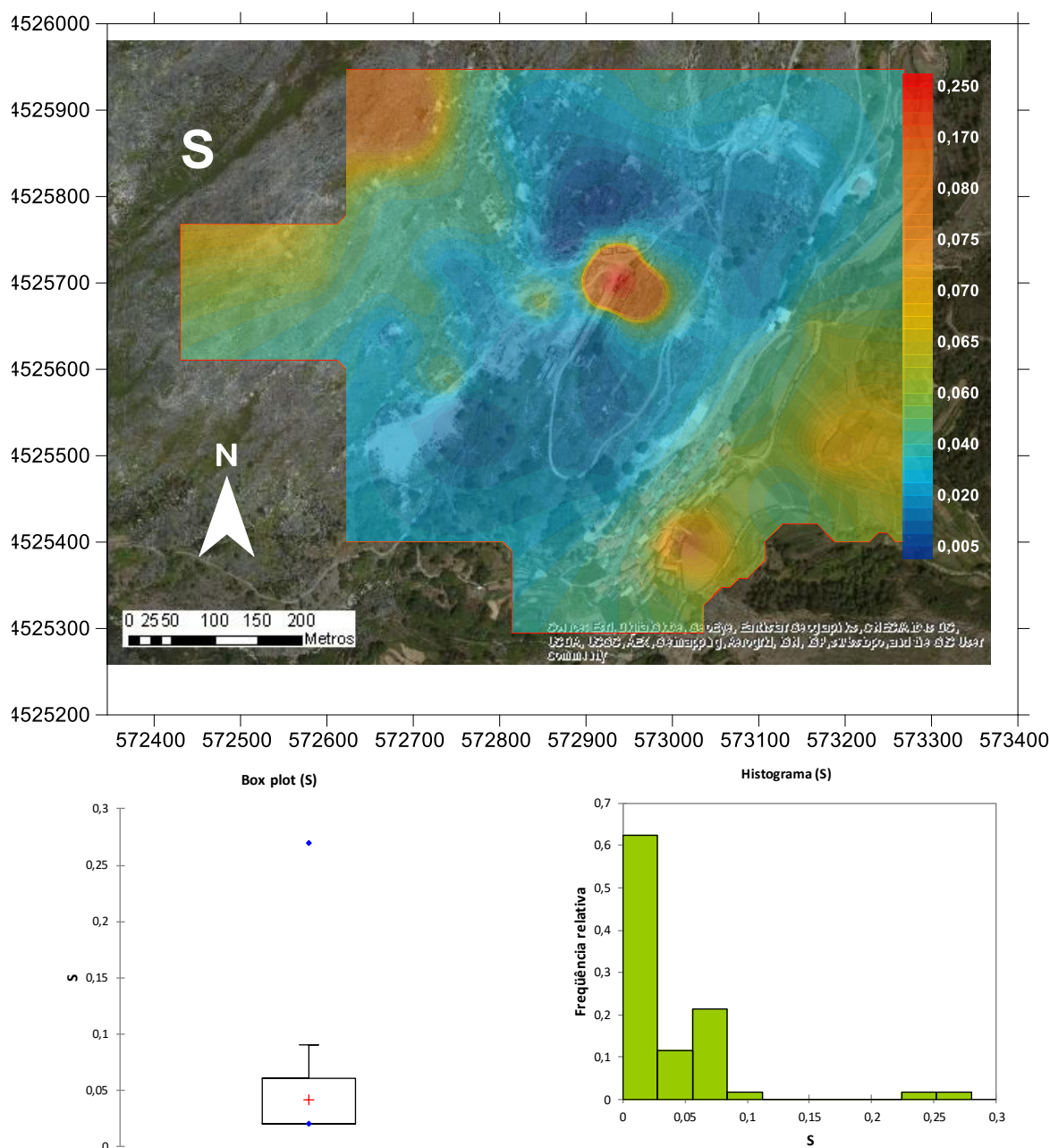


Figura 4.22 - (a) Cartografia espacial da variável S com base nos valores dos percentis (valores em mg kg^{-1}) para a fração granulométrica <2 mm; (b)diagrama de extremos e quartis; (c) histograma com a distribuição das concentrações pelas respectivas classe. Na figura apresentam-se os valores de referência para comparação.

Da análise da figura 4.22 constata-se que a grande maioria das amostras de solos apresenta um valor de S inferior a 0,02%, estabelecido como o valor médio para solos superficiais (De Vos et al., 2006). A cartografia espacial indica que os valores mais elevados estão associados aos materiais da escombreira, mais especificamente nas zonas próximo das galerias e de infraestruturas de tratamento do minério. Os solos agrícolas apresentam valores entre 0,06 e 0,08%.

A figura 4.23 apresenta a cartografia dos valores de concentração de Sb, cujas classes foram estabelecidas a partir dos valores dos percentis.

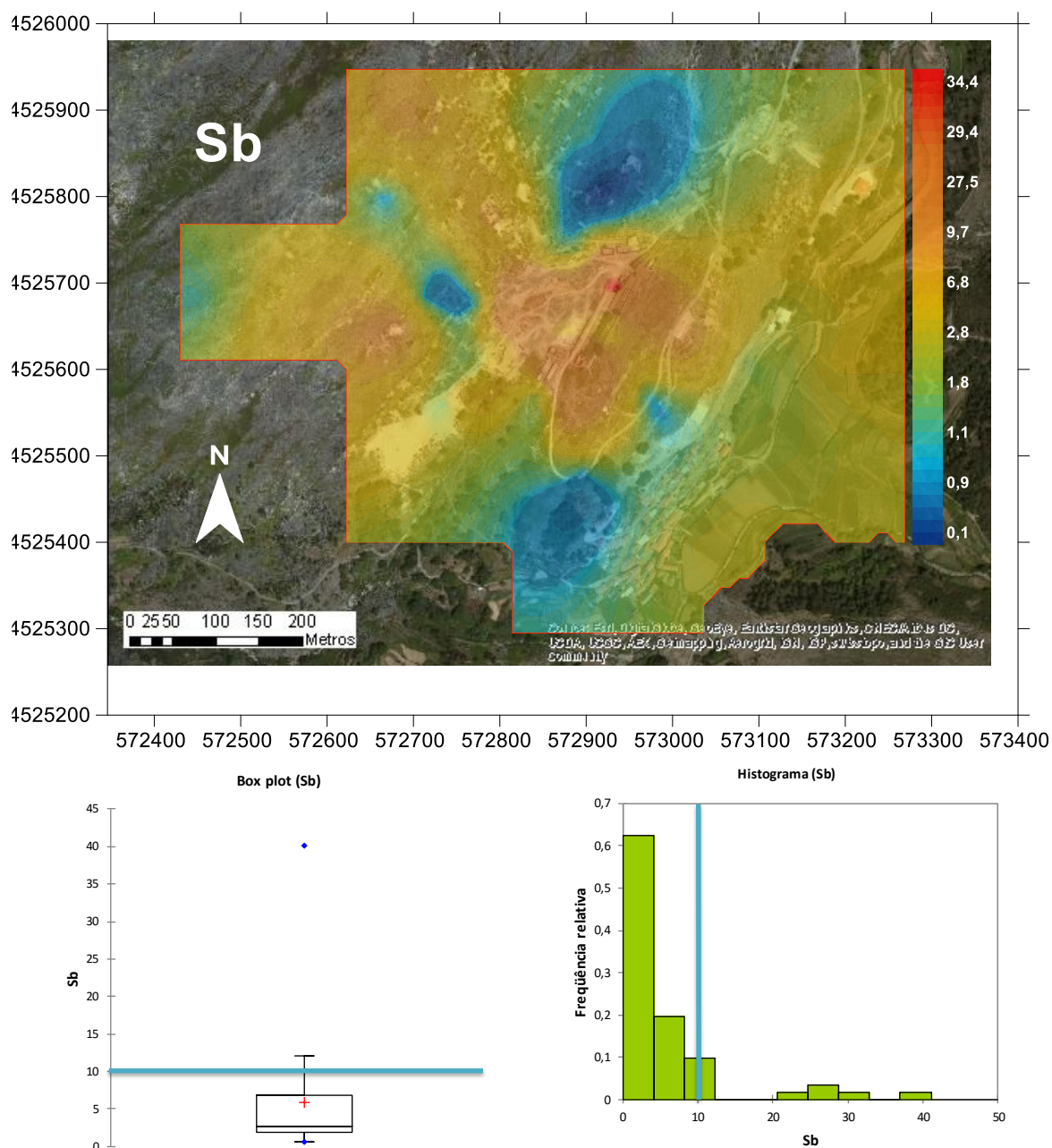


Figura 4.23 - (a) Cartografia espacial da variável Sb com base nos valores dos percentis (valores em mg kg⁻¹) para a fração granulométrica <2 mm; (b)diagrama de extremos e quartis; (c) histograma com a distribuição das concentrações pelas respectivas classe. Na figura apresentam-se os valores de referência para comparação.

O valor médio de Sb é de $5,9 \text{ mg kg}^{-1}$ (variação entre 0,6 e $40,1 \text{ mg kg}^{-1}$). O teor médio de Sb é superior em 11,8 vezes ao valor médio estabelecido por Reimann e Caritat (1998) e em cerca de 9,8 vezes o valor médio proposto por De Vos et al. (2006). O Sb correlaciona-se positivamente com as variáveis Ag, As, Bi, Pb e Zn. Os valores mais elevados ocorrem na área de influência da escombreira (Figura 4.23). Os solos agrícolas apresentam valores que variam entre 1,8 e $2,5 \text{ mg kg}^{-1}$ acima dos Guidelines for use at contaminated sites in Ontario (1997) e das Directrizes de Alberta (20 mg kg^{-1} - Alberta, 2010) para solos agrícolas.

A figura 4.24 apresenta a cartografia dos valores de concentração de W, cujas classes foram estabelecidas a partir dos valores dos percentis.

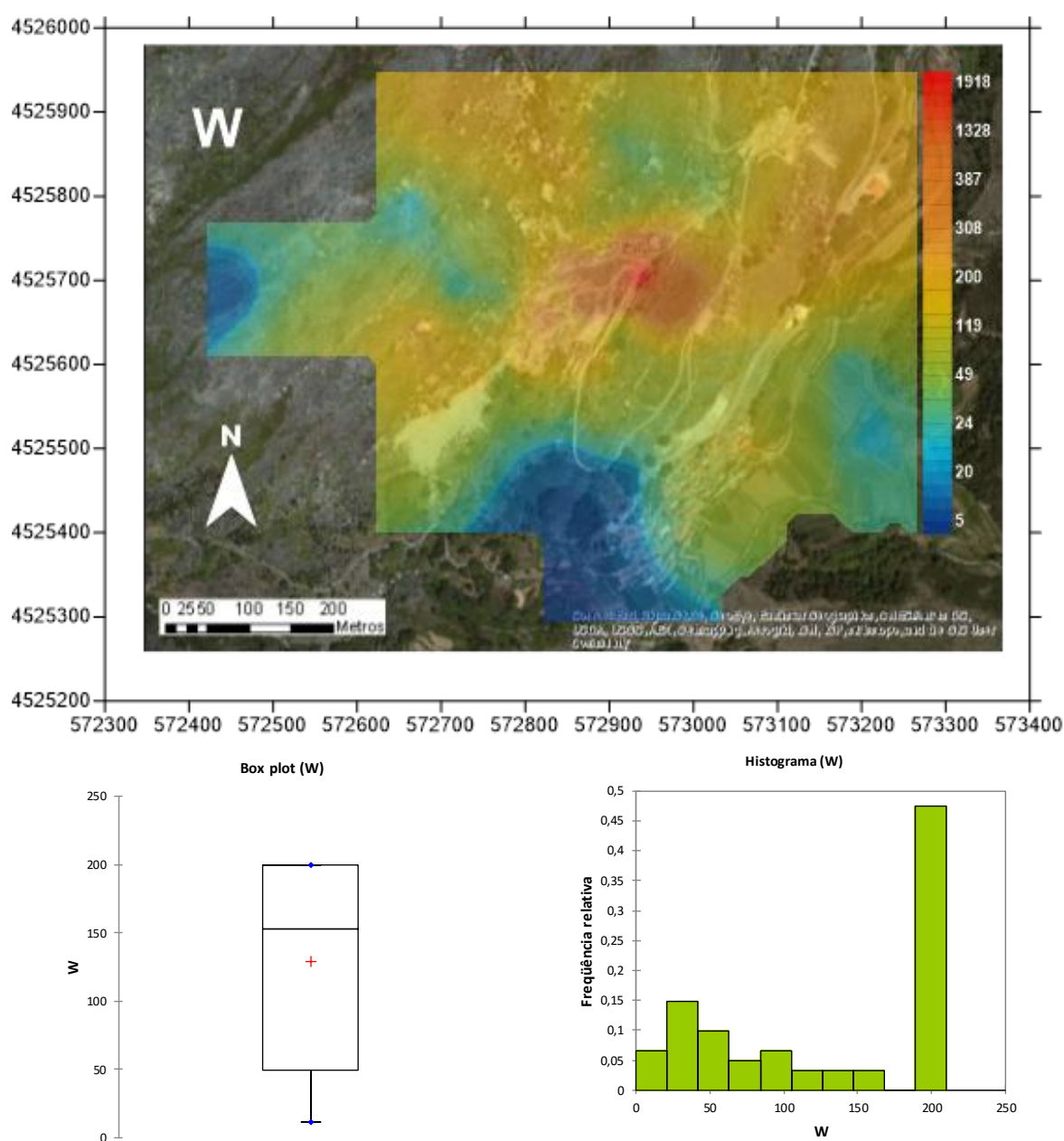


Figura 4.24 - (a) Cartografia espacial da variável W com base nos valores dos percentis (valores em mg kg^{-1}) para a fração granulométrica $<2 \text{ mm}$; (b) diagrama de extremos e quartis; (c) histograma com a distribuição das concentrações pelas respectivas classe. Na figura apresentam-se os valores de referência para comparação.

As concentrações de W variaram entre 11,1 e 2226 mg kg⁻¹ encontrando-se acima do valor médio proposto por De Vos et al. (2006) como típico para solos europeus (< 5,0 mg kg⁻¹). O teor médio de W (198,6 mg kg⁻¹) é superior ao valor médio proposto por Reimann & Caritat (1998) (1,5 mg kg⁻¹), correspondendo a um enriquecimento de 132 vezes. O W está fortemente correlacionado com a Ag, As, Cd, Rb e Zn. A figura indica que os valores mais elevados ocorrem na área de influência das escombreyras (variação entre 103 mg kg⁻¹ a 2226 mg kg⁻¹ - Figura 4.24).

A figura 4.25 apresenta a cartografia dos valores de concentração de Zn, cujas classes foram estabelecidas a partir dos valores dos percentis.

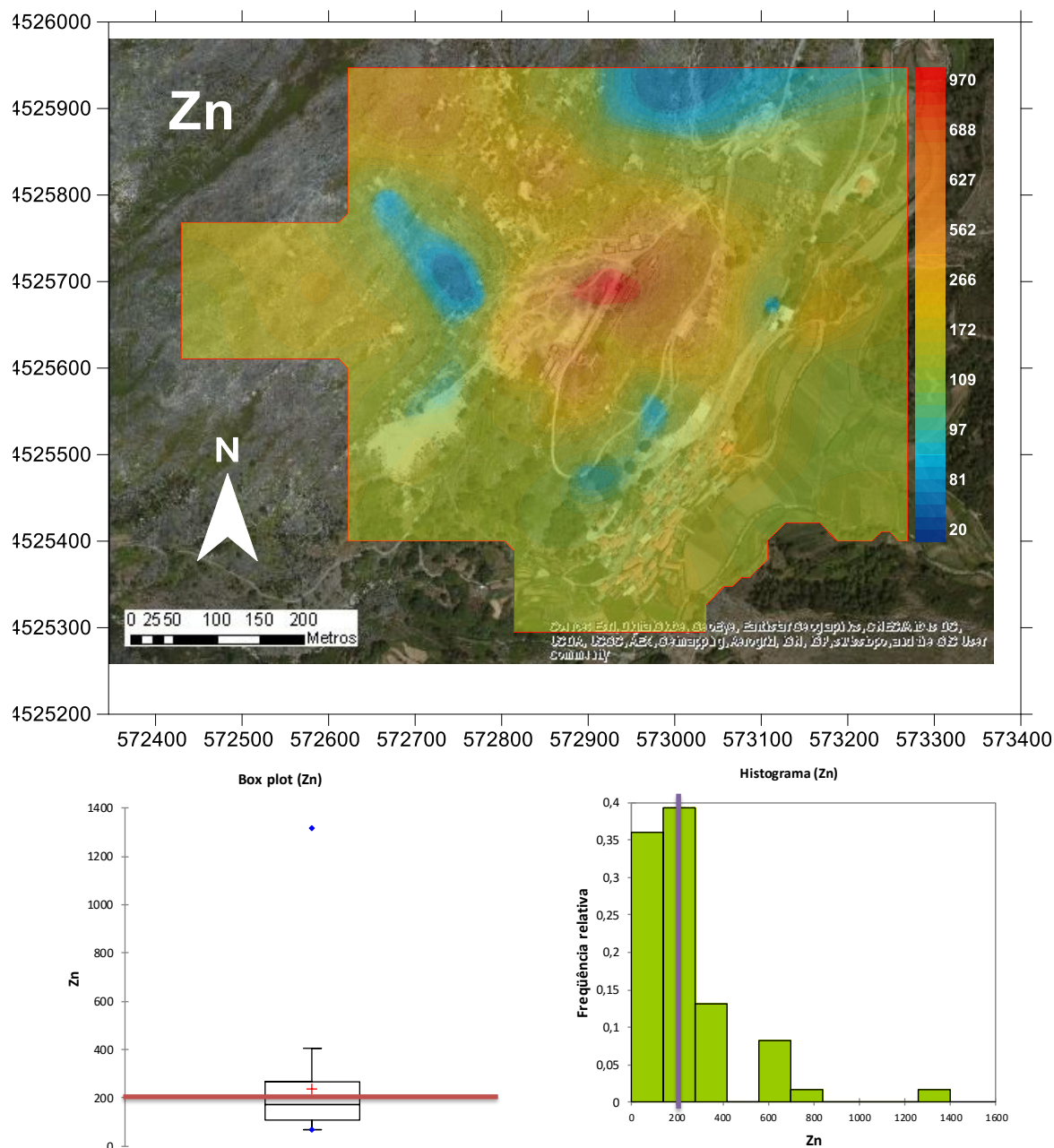


Figura 4.25- (a) Cartografia espacial da variável W com base nos valores dos percentis (valores em mg kg⁻¹) para a fração granulométrica <2 mm; (b)diagrama de extremos e quartis; (c) histograma com a distribuição das concentrações pelas respectivas classe. Na figura apresentam-se os valores de referência para comparação.

O valor médio de Zn é de 238 mg kg⁻¹ com uma variação entre 67 e 1320 mg kg⁻¹. O valor médio registado em Regoufe para este elemento excede em 3,4 vezes os valor médio referido por Reimann e Caritat (1998) e em cerca de 4,6 vezes o valor médio proposto por De Vos et al. (2006) para solos não contaminados. O Zn apresenta as correlações positivas mais fortes com as variáveis Ag, Cd e Sb. A distribuição espacial do Zn na área em estudo (Figura 4.25) permite diferenciar com clareza as amostras dos solos naturais e de solos agrícolas. Os teores de Zn mais elevados correspondem às amostras da escombreira, enquanto a jusante desta, verifica-se uma diminuição dos teores de Zn (Figura 4.25).

4.1.3.2 Índices de contaminação e definição das áreas contaminadas

Com base na metodologia de Tukey (1977) foi possível estimar os valores de fundo geoquímico dos elementos Ag, As, Bi, Cd, Cu, Mo, Pb, Sb, W e Zn para os solos sob influência do granito e dos xistos (Tabela 4.8). Com base nos valores obtidos estimou-se o valor do índice de contaminação (IC) e do valor de índice de poluição (PLI -Pollution Load Index).

Tabela 4.8 - Concentrações de fundo geoquímico calculados para solos sob a influência do granito de Regoufe e dos xistos, tendo em consideração os limites estabelecidos por Tukey (1977).

Amostras	Unidade	Mdn _{Global}	Mdn _{Granitos}	Mdn _{Xistos}	Mdn _N	E _{Global}	E _{Granitos}	E _{Xistos}
Ag	mg kg ⁻¹	0,26	0,3	0,2	0,2	1,3	1,5	1,0
As	mg kg ⁻¹	1112,7	1178,1	866,9	11	101,2	107,1	78,8
Bi	mg kg ⁻¹	11,7	12,7	5,2	2	5,9	6,4	2,6
Cd	mg kg ⁻¹	1,5	1,4	0,8	0,1	15,0	14,0	8,0
Cu	mg kg ⁻¹	13	9,5	47,7	16	0,8	0,6	3,0
Mo	mg kg ⁻¹	0,7	0,7	1,7	0,5	1,4	1,4	3,4
Pb	mg kg ⁻¹	54,4	57,2	44,5	21	2,6	2,7	2,1
Sb	mg kg ⁻¹	2,8	2,9	2,5	1,5	1,9	1,9	1,7
W	mg kg ⁻¹	118,9	127,6	40,2	1	118,9	127,6	40,2
Zn	mg kg ⁻¹	171,6	174,8	128,1	54,5	3,1	3,2	2,4

Mdn_{Global} – valor da mediana estimado para o conjunto de dados de Regoufe; Mdn_{Granitos} – valor da mediana calculada para os solos sob influência do granito; Mdn_{Xistos} – valor da mediana calculada para os solos sob influência dos xistos; Mdn_N – valor da mediana para os solos de Portugal (Ferreira, 2004); E_{Global} – enriquecimento calculado tendo em consideração os dados globais; E_{Granitos} – enriquecimento calculado tendo em consideração os dados relativos aos solos sob influência do granito; E_{Xistos} – enriquecimento calculado tendo em consideração os dados relativos aos solos sob influência dos xistos.

De acordo com Ferreira (2004) o grau de enriquecimento dos solos nos elementos estudados foi calculado com base na razão entre os valores das medianas para os diferentes elementos químicos a nível nacional (Mdn_N) e nos solos de Regoufe (Mdn_{Global}). Os solos são considerados: empobrecidos num dado elemento quando Mdn_{Global} / Mdn_N < 0,5; enriquecidos 1,25 < Mdn_{Global} / Mdn_N < 1,5; muito enriquecidos 1,5 < Mdn_{Global} / Mdn_N < 2,0; altamente enriquecidos Mdn_{Global} / Mdn_N > 2,0. De acordo com os resultados obtidos os solos apresentam-se altamente enriquecidos em As, Bi, Cd, Pb, W e Zn, com destaque para o As, Cd e W por apresentarem valores de enriquecimento extremamente elevados. Apresentam-se também muito enriquecidos em Sb e são apenas enriquecidos em Ag e Mo, culminando num empobrecimento em Cu.

As figuras 4.26 e 4.27 apresentam a cartografia espacial do IC e do PLI, respectivamente, para a zona de estudo.

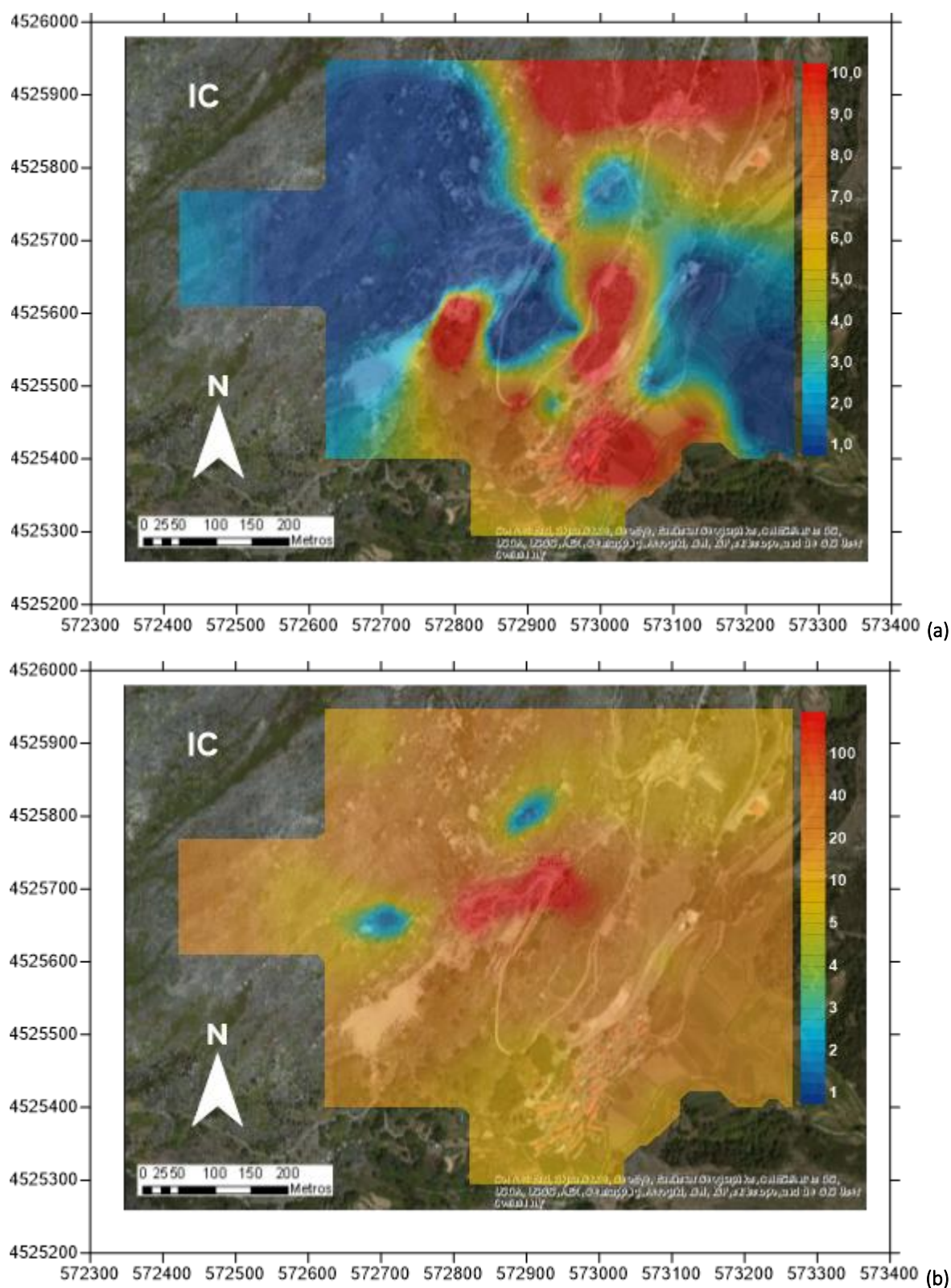


Figura 4.26 - Cartografia espacial do Índice de Contaminação (IC) utilizando como valores de referência: (a) o fundo geoquímico local para os solos sobre influência dos granitos e dos xistos; (b) o valor de fundo geoquímico estabelecido por Ferreira (2004) para os solos portugueses.

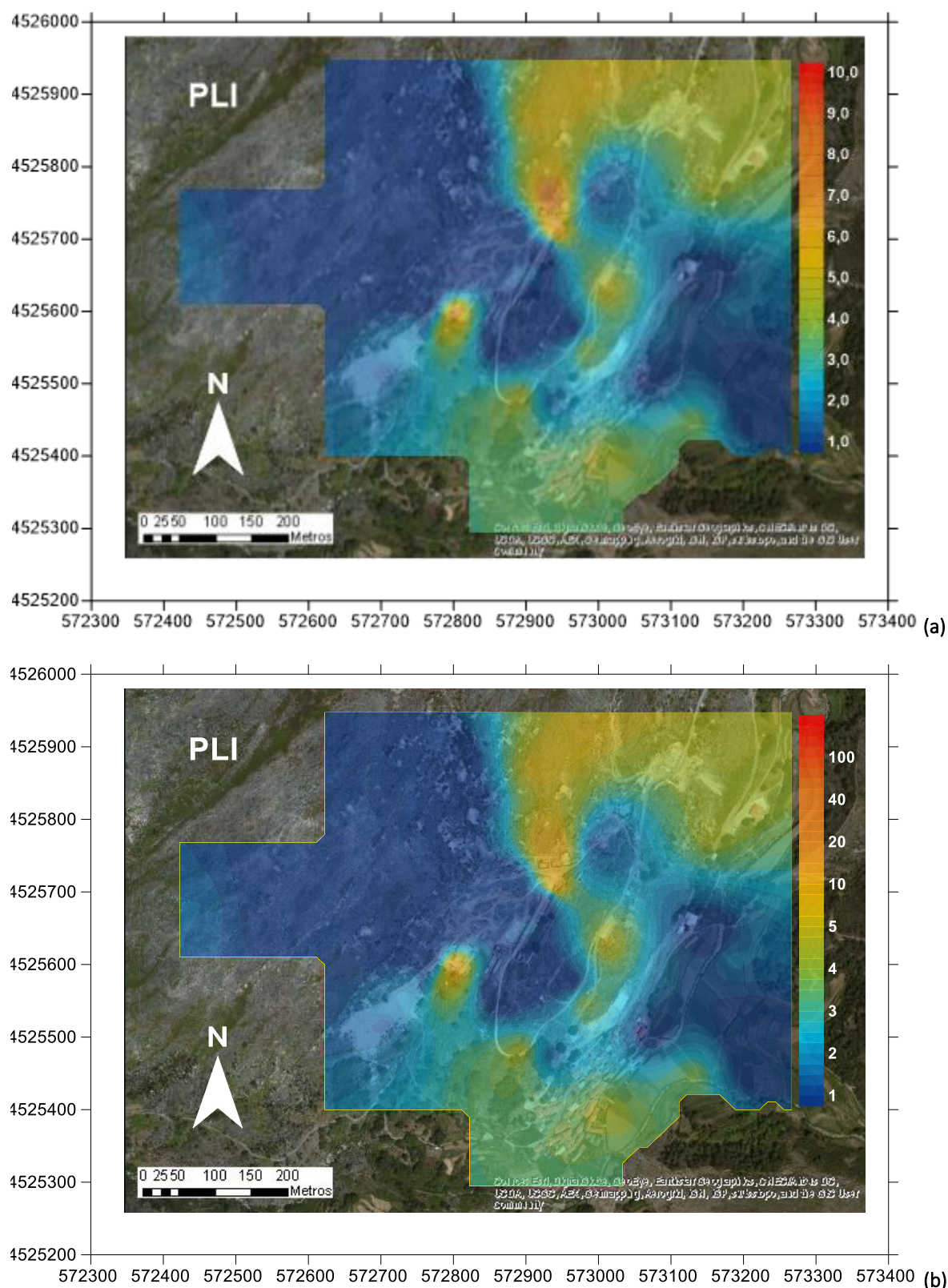


Figura 4.27 - Cartografia espacial do Índice de Poluição (PLI) utilizando como valores de referência: (a) o fundo geoquímico local para os solos sobre influência dos granitos e dos xistos; (b) o valor de fundo geoquímico estabelecido por Ferreira (2004) para os solos portugueses.

Para os valores de IC (Figura 4.26a) verifica-se que a primeira classe ($IC < 1$) engloba 37% das amostras. A segunda ($1 \leq IC < 2$), terceira ($2 \leq IC < 3$) e quarta classe ($3 \leq IC < 4$) englobam 39% das

amostras (24 amostras), do total das 61 amostras. As restantes 15 amostras apresentam valores superiores de IC sendo que 7 delas têm valores acima de 11.

Para o PLI (Figura 4.27a) verifica-se que houve uma subida significativa da percentagem de amostras na primeira classe ($PLI < 1$) passando para 54%. A segunda ($1 \leq PLI < 2$), terceira ($2 \leq PLI < 3$) e quarta classe ($3 \leq PLI < 4$) englobam 28% das amostras, constatando-se que 18,0% das amostras (11 amostras) apresentam valores extremos (superiores a 4).

De acordo com as figuras 4.26a e 4.27a podemos constatar que na área de estudo os valores mais elevados, quer de IC, quer de PLI, encontram-se nas zonas sob influência das escombreyras (sobretudo na vertente norte).

As figuras 4.26b e 4.27b apresentam a cartografia espacial do IC e do PLI tendo como referência os valores medianos calculados por Ferreira (2004) para solos portugueses. Como se pode verificar da análise das figuras, os solos de Regoufe apresentam-se extremamente enriquecidos nos elementos Ag, As, Bi, Cd, Cu, Mo, Pb, Sb, W e Zn.

De referir, no entanto, que os valores observados na zona, especialmente para o As e Cd, são extremamente elevados em toda a região, o que tem uma influência marcada no cálculo destes índices.

4.1.4 Extração química selectiva sequencial (EQSS)

A extração química selectiva sequencial (EQSS) permite avaliar a distribuição dos EPT pelas diferentes fases sólidas presentes no solo, permitindo, por isso, determinar as concentrações associadas às frações disponíveis. Para a determinação das fases-suporte dos elementos em estudo nos solos da área da mina de Regoufe foram escolhidas 10 amostras representativas das escombreyras, de solos naturais e de solos agrícolas. A tabela 4.9 apresenta as concentrações totais dos elementos As, Cd, Cu, Fe, Mn, Pb e Zn obtidas para as amostras seleccionadas.

Tabela 4.9 - Concentrações totais dos elementos As, Cd, Cu, Fe, Mn, Pb e Zn (valores em mg kg^{-1}) nas amostras seleccionadas para os ensaios de Extração Química Selectiva Sequencial (EQSS).

Amostras	Litologia	Ocupação	As	Cd	Cu	Fe	Mn	Pb	Zn
R1	Granito	Mina	21592	24,0	83	45500	1374	358	640
R9	Granito	Mina	19175	7,1	75	53300	414	388	266
R19	Granito	Mina	1411	6,4	11	12500	899	60	325
R24	Granito	Mina	23876	31,9	96	59700	1279	330	1320
R32	Granito	Mina	3780	3,2	17	15700	663	80	156
R41	Granitos	Mina	2728	2,6	18	15200	576	66	198
R50	Granitos	Natural	1927	1,2	11	21300	1076	79	294
R54	Xisto	Agrícola	1050	2,3	51	37600	424	48	161
R57	Xisto	Agrícola	1362	0,7	49	58900	602	40	136
R61	Granito	Natural	1446	1,7	7	17600	1009	31	156

De acordo com os dados obtidos relativos à extração selectiva do As (Figura 4.28), verifica-se que os valores de percentagem de extração para as fases solúveis e fração de troca (0.19-0.89% e 0.13-0.62%, respetivamente) são pouco expressivas. No entanto, os teores destas frações disponíveis

são relativamente altos, variando entre 2 e 80 mg kg⁻¹ As para a fase solúvel e 2 e 43 mg kg⁻¹ As para a fração de troca. Isto indica que uma parte substância deste elemento pode ser facilmente mobilizada para o ambiente, em particular para a água, ou ser absorvido pelas plantas. Para algumas das amostras, uma percentagem significativa de extração está associada à fase F5 (amostras R1, R50, R61), o que é o reflexo da dissolução da matéria orgânica e da dissolução parcial da arsenopirite ou pirites arseníferas, e associada à fase F6 (amostras R9, R19, R24, R32, R54, R57), resultante da dissolução dos óxidos de ferro cristalinos presentes nas amostras. Algumas das amostras estudadas (R9, R24, R54 e R57) apresentam ainda percentagens de extração elevadas (superiores a 20%) associadas à fração residual.

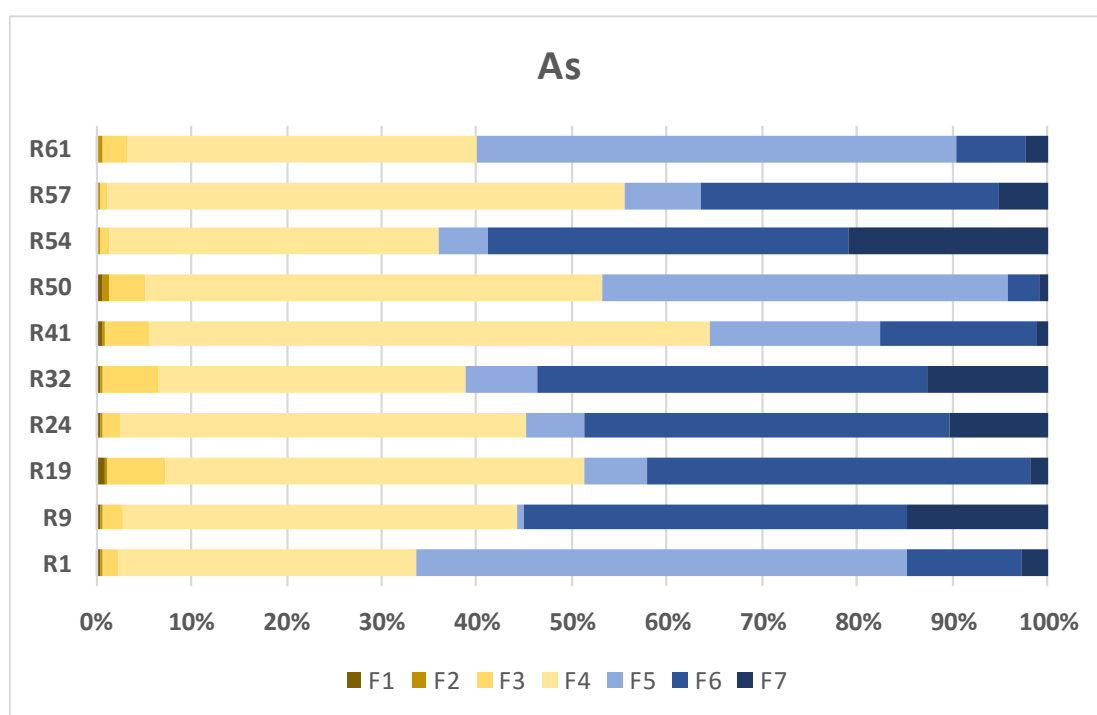


Figura 4.28 - Distribuição das percentagens de extração de As pelas diferentes fases suporte. F1: Água – fases solúveis; F2: Acetato de amónio – catiões de troca e carbonatos; F3: Cloridrato de Hidroxilamina – óxidos de Mn; F4: Tamm no escuro – Amorfos de Fe; F5: Peróxido de hidrogénio – Matéria orgânica e alguns sulfuretos; F6: Tamm sob U.V. – Óxidos de Fe cristalinos; F7: Água régia – Sulfuretos resistentes e parcialmente os silicatos.

Para a variável Cd os resultados da EQSS mostram que o Cd não está associado nem à fração solúvel, nem à fração de troca (Figura 4.29). As percentagens de extração mais significativas estão, à semelhança da variável As, associadas às frações F5 (5-64%) e F6 (4-58%), indicando claramente que o Cd está associado a fases mais resistentes designadamente aos sulfuretos, nomeadamente à esfalerite. Resultados semelhantes ao As são obtidos também para a fração residual apontando para a importância dos sulfuretos nas amostras R9, R24, R54 e R57 (Figura 4.29).

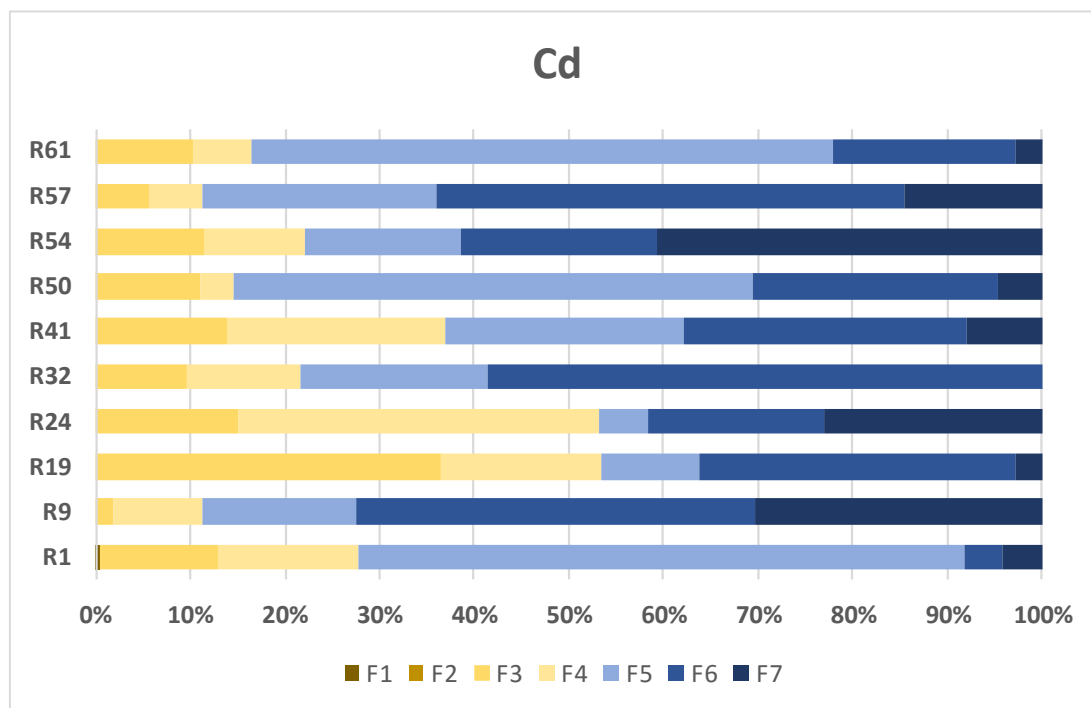


Figura 4.29 - Distribuição das percentagens de extração de Cd pelas diferentes fases suporte. F1: Água – fases solúveis; F2: Acetato de amónio – catiões de troca e carbonatos; F3: Cloridrato de Hidroxilamina – óxidos de Mn; F4: Tamm no escuro – Amorfos de Fe; F5: Peróxido de hidrogénio – Matéria orgânica e alguns sulfuretos; F6: Tamm sob U.V. – Óxidos de Fe cristalinos; F7: Água régia – Sulfuretos resistentes e parcialmente os silicatos.

De acordo com a figura 4.30 o Cu também é extraído pelos vários reagentes da sequência, mas surge sobretudo associado às frações F4, F5, F6 e F7, o que reflecte a forte associação deste elemento às fases residuais silicatadas, a afinidade para coprecipitar com os oxi-hidróxidos de Fe amorfos e cristalinos e também a sua presença nos sulfuretos. De acordo com os dados obtidos podemos afirmar que percentagens de extração de Cu nas fracções F1 e F2 são relativamente baixas (F1: 0–0,54%; F2: 0–0,95%) registando-se as percentagens de extração mais elevadas nestas fases para as amostras de escombreira.

O Fe é extraído nas várias etapas da sequência de extração, mas com maior significado nas etapas F5, F6 e F7 (Figura 4.31), correspondentes à dissolução da matéria orgânica e sulfuretos, aos óxidos de ferro cristalinos e à fracção residual (variações das percentagem de extração entre 55,4% e 83,8%). Estes valores são mais expressivos nas amostras representativas das escombreiras, onde ocorrem sulfuretos primários, designadamente a arsenopirite, pirite e blenda. De referir que nas etapas F1 e F2 os valores percentuais de extração foram muito baixos (0,01%-0,11% e 0,02%-0,19%, respetivamente - Figura 4.31). Uma parte da fracção de Fe também está associada aos amorfos de Fe, provavelmente resultantes da oxidação dos sulfuretos de Fe. A fracção F3 tem significado apenas em algumas amostras (R19, R41, R57 e R61) podendo representar uma quantidade significativa de Fe que, em condições propícias, pode ser mobilizado para as águas.

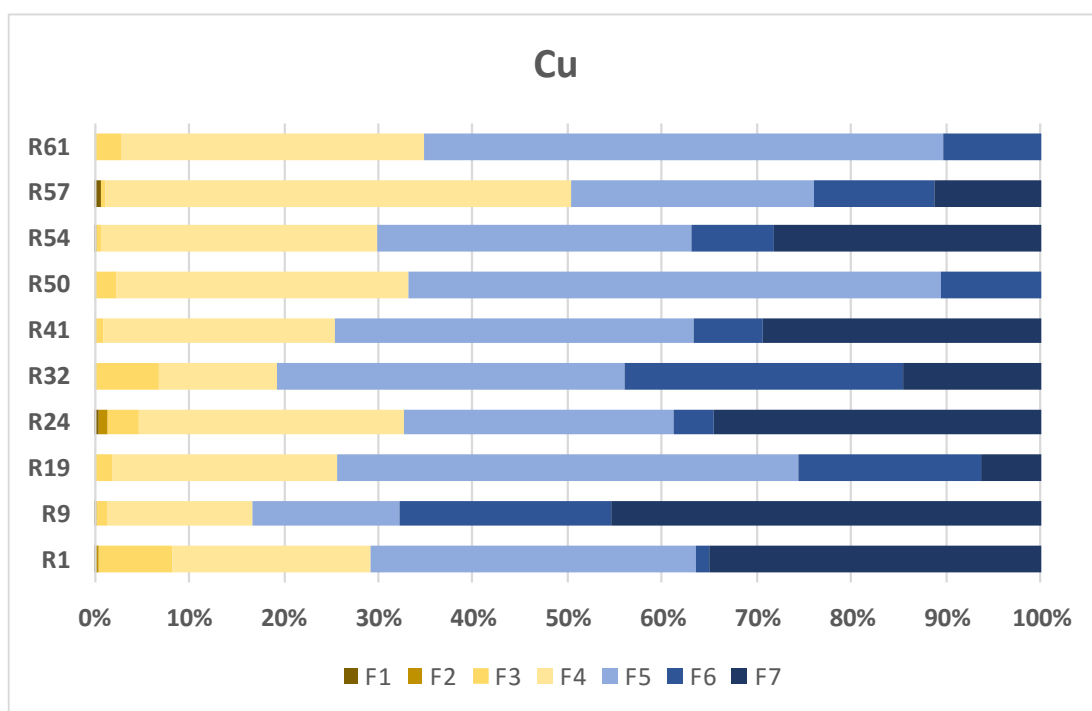


Figura 4.30 - Distribuição das percentagens de extração de Cu pelas diferentes fases suporte. F1: Água – fases solúveis; F2: Acetato de amónio – catiões de troca e carbonatos; F3: Cloridrato de Hidroxilamina – óxidos de Mn; F4: Tamm no escuro – Amorfos de Fe; F5: Peróxido de hidrogénio – Matéria orgânica e alguns sulfuretos; F6: Tamm sob U.V. – Óxidos de Fe cristalinos; F7: Água régia – Sulfuretos resistentes e parcialmente os silicatos.

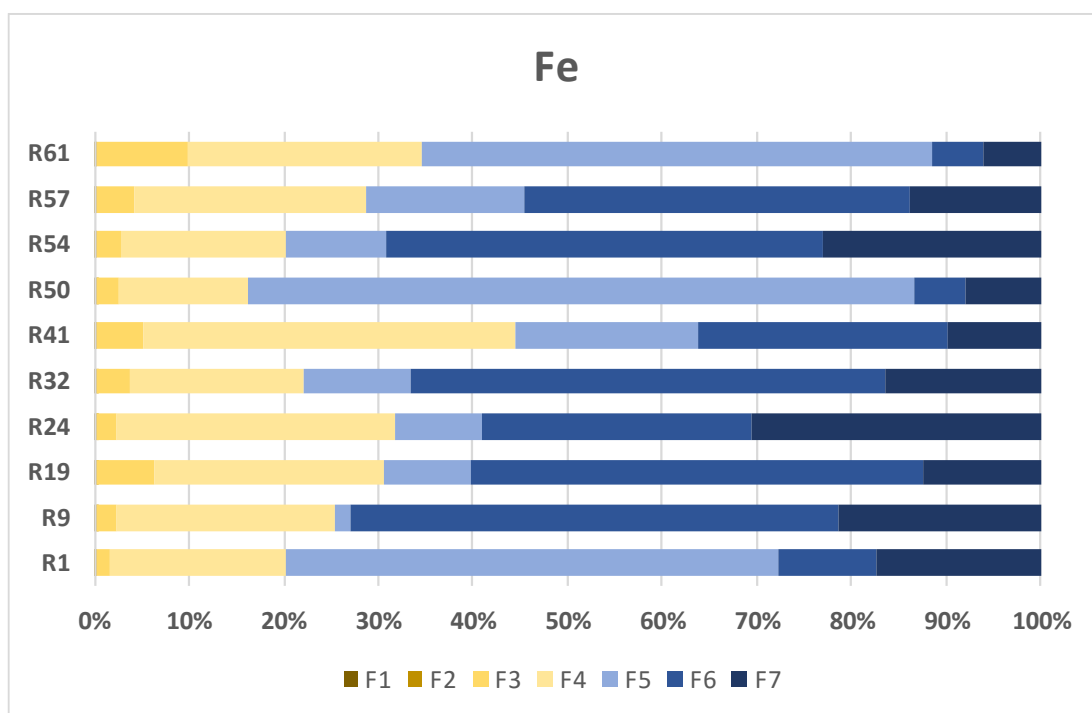


Figura 4.31 - Distribuição das percentagens de extração de Fe pelas diferentes fases suporte. F1: Água – fases solúveis; F2: Acetato de amónio – catiões de troca e carbonatos; F3: Cloridrato de Hidroxilamina – óxidos de Mn; F4: Tamm no escuro – Amorfos de Fe; F5: Peróxido de hidrogénio – Matéria orgânica e alguns sulfuretos; F6: Tamm sob U.V. – Óxidos de Fe cristalinos; F7: Água régia – Sulfuretos resistentes e parcialmente os silicatos.

De acordo com os resultados da figura 4.32 pode-se constatar que as percentagens de extração mais elevadas do Mn foram obtidas na etapa F7, indicando claramente a ligação do Mn à fração

residual (10,7-76,1%). Estes resultados indicam que poderá ocorrer a dissolução das fases mineralógicas mais resistentes, tais como silicatos e volframite (que no caso de Regoufe é rica em Mn). Segue-se a fração F3 associada aos óxidos de Mn que também têm alguma expressão. No caso deste elemento, a fracção F3 caracteriza-se por percentagens de extracção de Mn entre 0,4% e 1,70%, correspondendo os valores mais altos às amostras R19, R32 e R50.

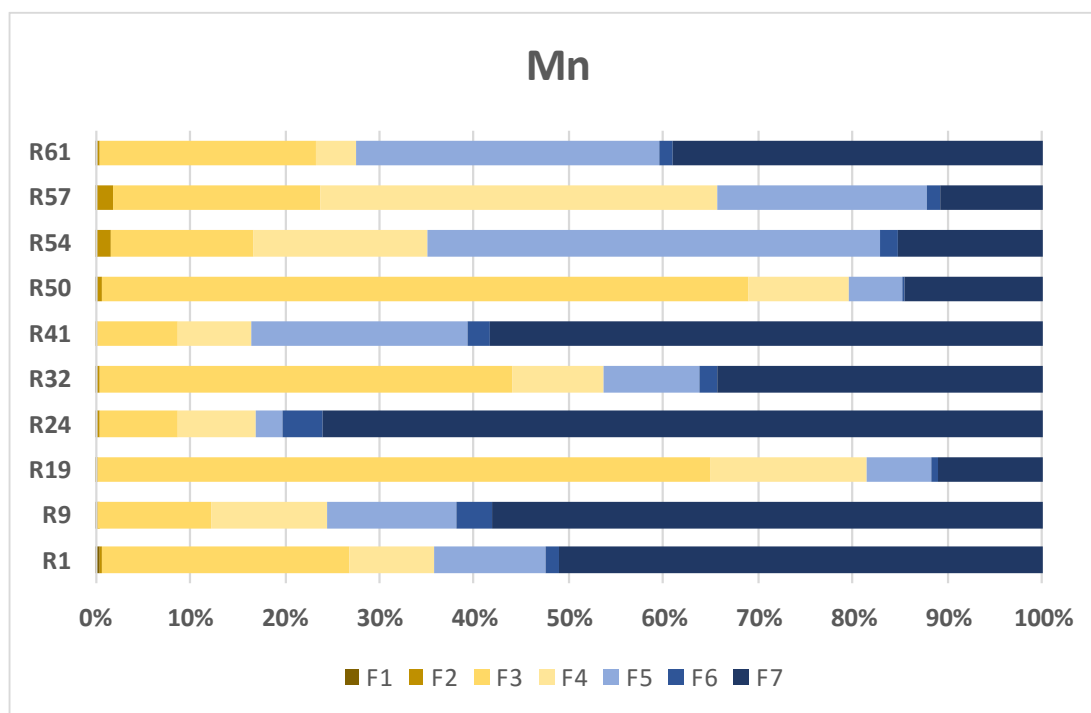


Figura 4.32 - Distribuição das percentagens de extração de Mn pelas diferentes fases suporte. F1: Água – fases solúveis; F2: Acetato de amónio – catiões de troca e carbonatos; F3: Cloridrato de Hidroxilamina – óxidos de Mn; F4: Tamm no escuro – Amorfos de Fe; F5: Peróxido de hidrogénio – Matéria orgânica e alguns sulfuretos; F6: Tamm sob U.V. – Óxidos de Fe cristalinos; F7: Água régia – Sulfuretos resistentes e parcialmente os silicatos.

As maiores percentagens de extração de Pb ocorrem associadas maioritariamente às fases F5, F6 e F7 (Figura 4.33). Contudo, nas amostras representativas da escombreira as maiores percentagens de extração estão associadas à fase F5 (com percentagens de extração que variam entre 28,7% a 41,0% - Figura 4.33). Os resultados também apontam para uma tendência do Pb coprecipitar com os óxidos e hidróxidos Fe amorfos (F4), ou ainda, em casos pontuais, com os óxidos de Mn (amostras R19 e R32). Para as frações solúvel (F1) e de troca (F2) os valores de percentagem de extração foram nulos.

O Zn distribui-se por distintas fases aparecendo associado à etapa F5, com valores que variam entre 18,7% a 75,8% (Figura 4.34). Distribui-se também, embora de forma mais moderada, pelas frações residual e pelos óxidos de ferro cristalinos (F7: 5,1-37,2%; e F6: 0-37,2%). Em algumas amostras o Zn está associado às frações solúvel (F1) e de troca (F2). As concentrações associadas à etapa F1, nomeadamente nas amostras R1, R19 e R24, podem variar entre 0,8 a 8 mg L⁻¹, ou seja, a fração facilmente mobilizável para outros compartimentos ambientais.

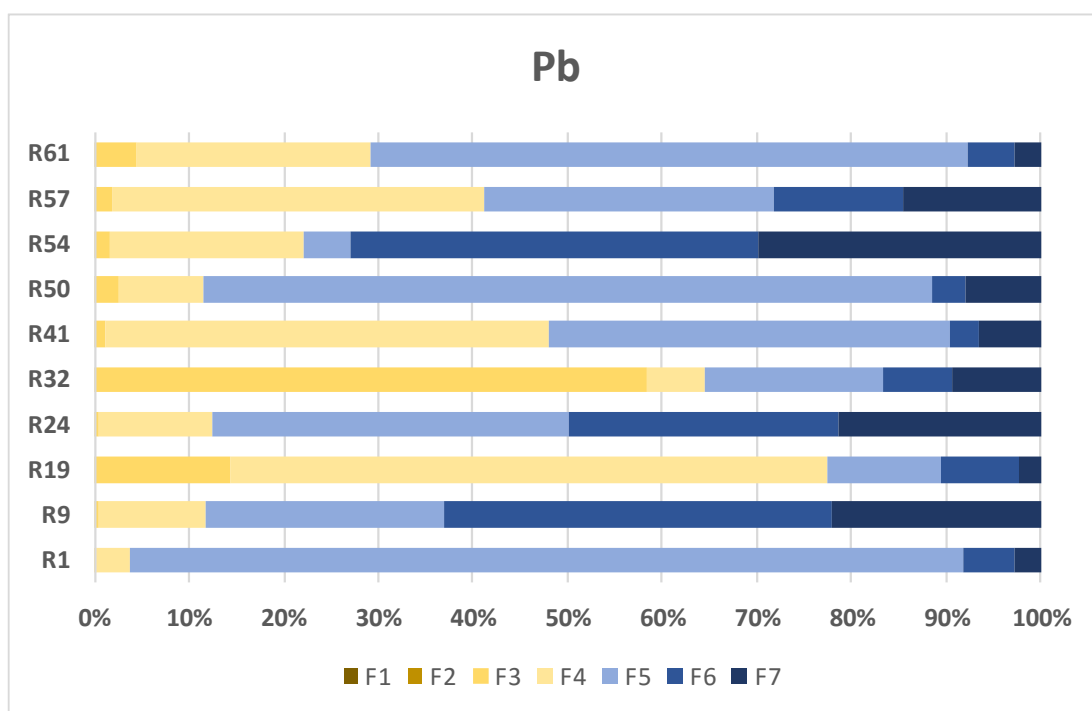


Figura 4.33 - Distribuição das percentagens de extração de Pb pelas diferentes fases suporte. F1: Água – fases solúveis; F2: Acetato de amónio – catiões de troca e carbonatos; F3: Cloridrato de Hidroxilamina – óxidos de Mn; F4: Tamm no escuro – Amorfos de Fe; F5: Peróxido de hidrogénio – Matéria orgânica e alguns sulfuretos; F6: Tamm sob U.V. – Óxidos de Fe cristalinos; F7: Água régia – Sulfuretos resistentes e parcialmente os silicatos.

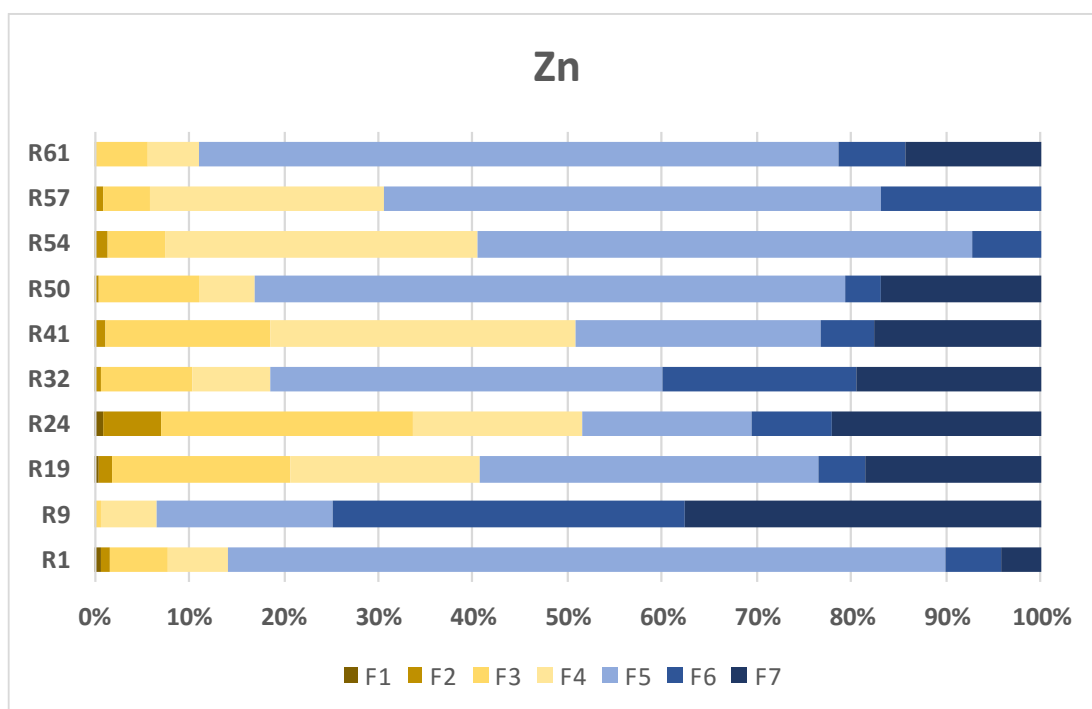


Figura 4.34 – Distribuição das percentagens de extração de Zn pelas diferentes fases suporte F1: Água – fases solúveis; F2: Acetato de amónio – catiões de troca e carbonatos; F3: Cloridrato de Hidroxilamina – óxidos de Mn; F4: Tamm no escuro – Amorfos de Fe; F5: Peróxido de hidrogénio – Matéria orgânica e alguns sulfuretos; F6: Tamm sob U.V. – Óxidos de Fe cristalinos; F7: Água régia – Sulfuretos resistentes e parcialmente os silicatos.

4.2. Águas Superficiais

As tabelas 4.10 e 4.11 apresentam os valores dos dados estatísticos dos parâmetros físico-químicos (CE e pH) e dos aniões e catiões analisados para as duas campanhas (inverno e verão) das amostras de águas de superfície. Para comparação são indicados os valores máximos recomendados (VMR) e os valores máximos admissíveis (VMA) de acordo com o estabelecido no Decreto-Lei nº236/98 de 1 de agosto para águas de rega.

Tabela 4.10 - Dados estatísticos relativos aos valores dos parâmetros físico-químicos e químicos das amostras de águas de superfície. Os valores dizem respeito à campanha de inverno (n=7).

	Unidade	Mínimo	Média	Mediana	Máximo	D.P.	Assimetria	VMR*	VMA*
CE	$\mu\text{S cm}^{-1}$	19,2	24,4	24,2	28,8	3,48	-0,25		
pH	-----	6,0	6,3	6,1	7,0	0,35	2,25	6,5-8,4	4,5-9,0
Cl	mg L^{-1}	3,7	4,0	3,9	4,5	0,27	1,63		
HCO ₃	mg L^{-1}	5,9	10,7	11,8	13,8	2,51	-1,14		
NO ₃	mg L^{-1}	0,6	1,0	1,1	1,5	0,35	-0,01		
SO ₄	mg L^{-1}	1,0	2,2	2,4	3,2	0,78	-0,56		
Na	mg L^{-1}	2,7	3,0	2,9	3,3	0,22	0,33		
K	mg L^{-1}	0,2	0,2	0,2	0,3	0,05	-0,41		
Mg	mg L^{-1}	0,2	0,4	0,3	0,7	0,24	0,42		
Ca	mg L^{-1}	0,7	1,0	1,0	1,6	0,30	1,34		
Ag	$\mu\text{g L}^{-1}$	0,02	0,04	0,03	0,06	0,01	0,90		
Al	$\mu\text{g L}^{-1}$	3,21	38,60	50,74	56,27	20,04	-0,99	5000	20000
As	$\mu\text{g L}^{-1}$	0,78	49,89	36,83	133,55	58,03	0,90	100	10000
Be	$\mu\text{g L}^{-1}$	0,01	0,05	0,04	0,14	0,05	1,06		
Cd	$\mu\text{g L}^{-1}$	0,04	1,25	0,76	2,88	1,13	0,40	10	50
Co	$\mu\text{g L}^{-1}$	0,02	0,22	0,16	0,56	0,20	0,92	50	10000
Cu	$\mu\text{g L}^{-1}$	0,95	1,46	1,37	2,22	0,46	0,64	200	5000
Fe	$\mu\text{g L}^{-1}$	4,50	15,55	14,71	28,09	8,75	0,23	5000	
Mn	$\mu\text{g L}^{-1}$	1,04	8,08	8,51	13,64	4,87	-0,38	200	10000
Mo	$\mu\text{g L}^{-1}$	0,01	0,06	0,06	0,14	0,05	0,44	5	50
Ni	$\mu\text{g L}^{-1}$	0,24	0,83	0,49	1,69	0,61	0,82	500	2000
Pb	$\mu\text{g L}^{-1}$	0,21	0,51	0,46	0,98	0,27	0,82		
Sb	$\mu\text{g L}^{-1}$	0,01	0,14	0,08	0,54	0,19	1,85		
Se	$\mu\text{g L}^{-1}$	0,14	0,14	0,14	0,14	0,00	N,D,		
Th	$\mu\text{g L}^{-1}$	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	1,24		
Tl	$\mu\text{g L}^{-1}$	0,00	0,01	0,01	0,01	0,00	-1,67		
U	$\mu\text{g L}^{-1}$	0,00	0,24	0,25	0,57	0,24	0,23		
V	$\mu\text{g L}^{-1}$	0,01	0,05	0,04	0,10	0,04	0,27		
Zn	$\mu\text{g L}^{-1}$	19,75	72,58	71,02	144,35	47,88	0,55	2000	10000

CE – condutividade elétrica; D.P. – desvio padrão; VMR – valor máximo recomendado; VMA – valor máximo admissível ; * - valores referentes à qualidade das águas destinadas à rega (Decreto-Lei nº236/98).

Analisando o tipo de distribuição destes elementos pode-se verificar que relativamente à assimetria apenas as variáveis CE, HCO₃, SO₄, K, Al, Mn e Tl apresentam distribuição assimétrica negativa, enquanto as restantes variáveis têm distribuição assimétrica positiva. De referir que na análise global dos resultados constata-se que os valores observados são relativamente baixos, à exceção do As e Cd, cujos valores da média/mediana são elevados quando comparados com os valores máximos admissíveis para águas de consumo humano, estabelecidos pelo Decreto-Lei nº

306/2007 (10 µg L⁻¹ e 5 µg L⁻¹, respetivamente), excedendo também pontualmente os valores máximos recomendados para águas de rega (Decreto-Lei nº236/98).

Na campanha de verão pode-se verificar que quanto à assimetria as variáveis pH, Mg, Ag, As, Be, Cd, Cu, Mo, Pb, Sb, Tl, U, Zn apresentam distribuição assimétrica positiva, enquanto as restantes variáveis têm distribuição assimétrica negativa. De referir que na análise global dos resultados constata-se que os valores observados mantêm-se baixos, à excepção do As cujos valores da média/mediana mantêm a tendência registada na campanha de inverno.

Tabela 4.11 - Dados estatísticos relativos aos valores dos parâmetros físico-químicos e químicos das amostras de águas de superfície. Os valores dizem respeito à campanha de verão (n=3).

	Unidade	Mínimo	Média	Mediana	Máximo	D.P.	Assimetria	VMR*	VMA*
CE	µS cm ⁻¹	34,5	44,0	46,0	51,5	8,67	-0,98		
pH	-----	6,6	6,7	6,7	6,9	0,14	1,50	6,5-8,4	4,5-9,0
Cl	mg L ⁻¹	1,2	3,4	4,3	4,7	1,92	-1,65		
HCO ₃	mg L ⁻¹	19,7	19,7	19,7	19,7	0,00	N,D,		
NO ₃	mg L ⁻¹	0,1	2,9	3,4	5,2	2,59	-0,84		
SO ₄	mg L ⁻¹	0,8	3,1	4,0	4,6	2,04	-1,57		
Na	mg L ⁻¹	2,8	3,6	3,9	3,9	0,63	-1,73		
K	mg L ⁻¹	0,4	0,7	0,8	0,9	0,30	-1,12		
Mg	mg L ⁻¹	0,6	0,8	0,7	1,2	0,28	1,59		
Ca	mg L ⁻¹	1,3	1,9	1,9	2,6	0,63	-0,07		
Ag	µg L ⁻¹	0,00	0,01	0,00	0,01	0,00	1,55		
Al	µg L ⁻¹	27,55	46,60	50,24	62,01	17,51	-0,90	5000	20000
As	µg L ⁻¹	2,37	74,96	16,75	205,77	113,51	1,70	100	10000
Be	µg L ⁻¹	0,02	0,11	0,04	0,26	0,13	1,67		
Cd	µg L ⁻¹	0,40	3,53	0,75	9,45	5,13	1,72	10	50
Co	µg L ⁻¹	0,11	0,41	0,37	0,74	0,32	0,53	50	10000
Cu	µg L ⁻¹	0,63	1,18	0,72	2,19	0,88	1,71	200	5000
Fe	µg L ⁻¹	3,37	10,10	11,19	15,73	6,25	-0,76	5000	
Mn	µg L ⁻¹	11,06	12,01	12,46	12,50	0,82	-1,73	200	10000
Mo	µg L ⁻¹	0,01	0,06	0,03	0,15	0,08	1,55	5	50
Ni	µg L ⁻¹	0,68	1,62	1,77	2,42	0,88	-0,71	500	2000
Pb	µg L ⁻¹	0,13	0,29	0,24	0,51	0,19	1,19		
Sb	µg L ⁻¹	0,01	0,13	0,02	0,36	0,20	1,72		
Se	µg L ⁻¹	0,14	0,14	0,14	0,14	0,00	N,D,		
Th	µg L ⁻¹	0,02	0,03	0,03	0,04	0,01	0,58		
Tl	µg L ⁻¹	0,02	0,02	0,02	0,03	0,01	1,52		
U	µg L ⁻¹	0,01	0,22	0,01	0,64	0,36	1,73		
V	µg L ⁻¹	0,02	0,05	0,05	0,09	0,04	0,00		
Zn	µg L ⁻¹	25,92	183,63	40,84	484,13	260,34	1,73	2000	10000

CE – condutividade elétrica; D.P. – desvio padrão; VMR – valor máximo recomendado; VMA – valor máximo admissível; * - valores referentes à qualidade das águas destinadas à rega (Decreto-Lei nº236/98).

Comparando os resultados obtidos na campanha de inverno com os resultados da campanha de verão constata-se que os valores da média ou mediana registados são tendencialmente mais elevados na campanha de verão, reflectindo um efeito de concentração por efeitos de evaporação mais acentuados.

A tabela 4.12 apresenta a matriz de correlação de Pearson para a globalidade dos resultados obtidos. De acordo estes dados podemos constatar que nos pares de correlação com valores superiores a 0,7 está claramente definida a assinatura geoquímica da paragénese da mina de Regoufe.

Tabela 4.12 - Matriz correlação de Pearson tendo em consideração a matriz de dados.

Parâmetros	Correlações	
	Positivas (valores superiores a 0,7)	Negativas (valores superiores a-0,7)
Ag	Pb	Ca, Mg, Mn, Ni, C.E.
Al	U	
As	Be, Cd, Cu, Mo, Sb, U, V, Zn	
Be	As, Cd, Cu, Mo, Sb, U, Zn	
Ca	K, Mg, Na, Tl, C.E.	Ag
Cd	As, Be, Mo, U, Zn	
Co	Ni	
Cu	As, Be, Mo	
HCO ₃	K, Th, Tl, C.E., pH	
K	Ca, HCO ₃ , Na, NO ₃ , Th, Tl, C.E.	
Mg	Ca, Ni, C.E.	Ag, Pb
Mn		Ag
Mo	As, Be, Cd, Cu, Pb, Sb, U, V, Zn	Ni
Na	Ca, K, NO ₃ , SO ₄ , Tl, C.E.	
Ni	Co, Mn	Ag, Mo, U
NO ₃	K, Na, SO ₄ , Tl, C.E.	
Pb	Ag, Mo, Sb, U, V	Mg
Sb	As, Be, Mo, Pb, U, V	
SO ₄	Na, NO ₃ , CE	
Th	HCO ₃ , K, Tl, pH	
Tl	Ca, HCO ₃ , K, Na, NO ₃ , Th, C.E.	
U	Al, As, Be, Cd, Mo, Pb, Sb, V, Zn	Ni
V	As, Mo, Pb, Sb, U	Co
Zn	As, Be, Cd, Mo, U	
CE	Ca, HCO ₃ , K, Mg, Na, NO ₃ , SO ₄ , Tl	Ag
pH	HCO ₃ , Th	

Os resultados correspondentes às amostras de águas superficiais recolhidas em Regoufe foram projetados no diagrama de Piper (Figura 4.35), no qual se pode verificar que as mesmas apresentam características similares no que se refere aos iões maiores. Também não são registadas variações significativas em função do período de recolha (período seco ou húmido). Assim, as águas são classificadas como bicarbonatadas sódicas, com exceção de uma amostra recolhida no verão, que apesar de não ser significativamente distinta, apresenta um carácter mais bicarbonatado cálcico.

Observando o diagrama de Ficklin (Ficklin et al., 1992) (Figura 4.36), verifica-se que as amostras de água recolhidas em ambas as campanhas são amostras com baixo conteúdo em metais e com valores de pH aproximadamente neutros. Apenas uma amostra (RA8), correspondendo ao período mais seco, apresenta uma tendência de enriquecimento em metais. Idênticos resultados foram obtidos por Correia et al. (2012), onde estes autores detetaram a ocorrência de concentrações

significativamente elevadas de As (maximo = 236,8 $\mu\text{g L}^{-1}$) e Cd (maximo = 13,31 $\mu\text{g L}^{-1}$), nas águas das drenagens das galerias e das escombreyras das minas de Regoufe.

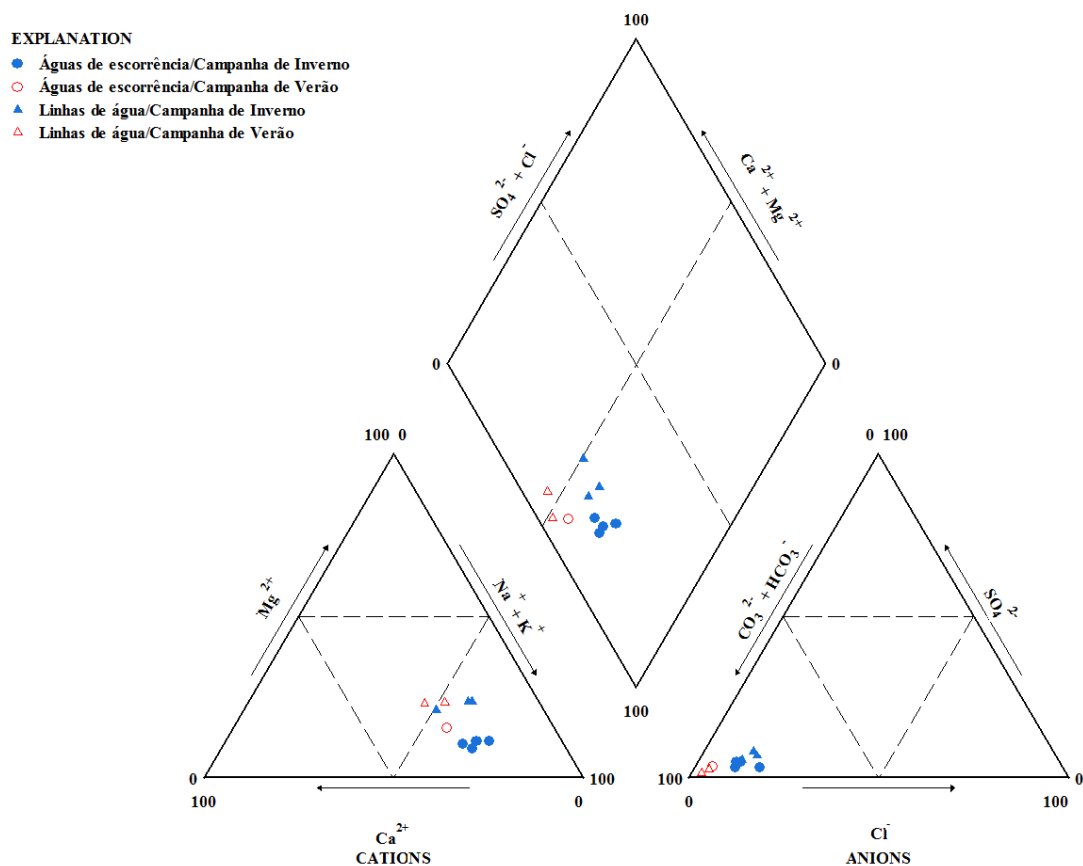


Figura 4.35 - Projeção das amostras de água de escorrência e da ribeira de Pousadela no diagrama de Piper.

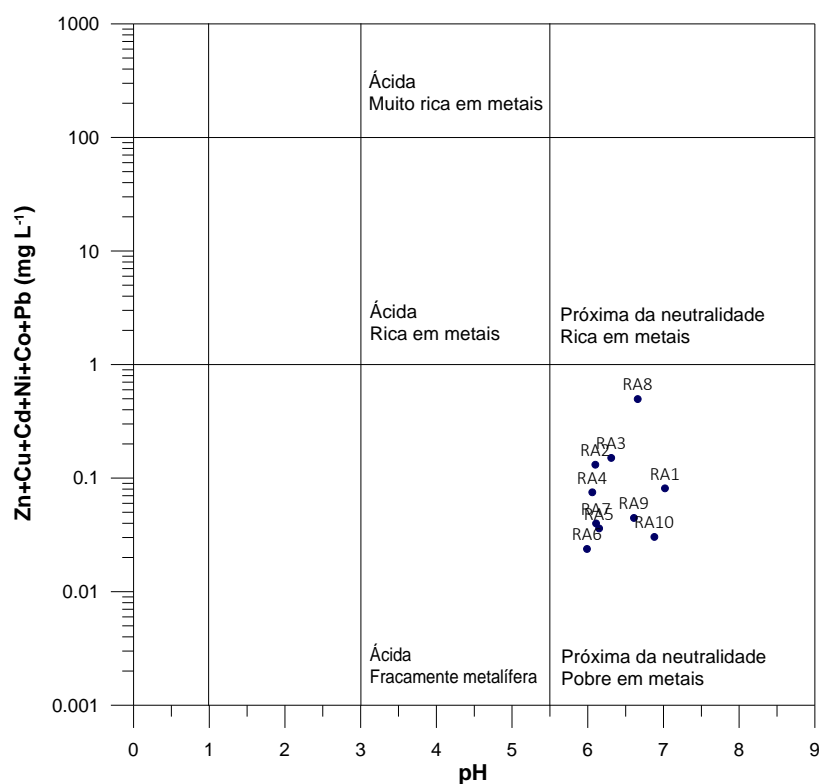


Figura 4.36 - Classificação das amostras de água no diagrama de Ficklin.

Em suma, pode-se afirmar que as drenagens provenientes das galerias apresentam características químicas que reflectem os processos de lixiviação de massas mineralizadas com sulfuretos, caracterizando-se por uma tendência mais ácida e concentrações em metais/metalóides mais elevadas, designadamente em As e Cd. A generalidade das águas superficiais das ribeiras de Pousadela e de Regoufe caracterizam-se por valores de pH próximos da neutralidade e uma baixa carga iónica.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES

A área mineira de Regoufe, pertencente ao conjunto de minas abandonadas do país, apresenta vários problemas que afectam negativamente o ambiente e a segurança de pessoas e bens. De destacar são a degradação avançada das infraestruturas e a falta de segurança com elas associadas, passando pelas escombreyas indevidamente depositadas a céu-aberto, o que origina a dispersão dos contaminantes para as zonas circundantes.

Neste trabalho, amostras de solos e águas, recolhidas na própria área mineira e nas suas imediações, foram analisadas com o intuito de avaliar os processos de dispersão dos EPT na área de estudo e, deste modo, avaliar-se o impacto ambiental promovido pela atividade mineira do passado e pelo seu abandono. Para se atingir este objectivo, recorreu-se a vários métodos de análise: determinação dos parâmetros físico-químicos e Análises Químicas (AQ) das amostras de solos e águas, e determinação da Capacidade de Troca Catiónica (CTC), da matéria orgânica (MO), Extração Química Seletiva Sequencial (EQSS) e Análise Mineralógica em amostras de solos.

Através dos resultados de Difração de Raios-X foi possível caracterizar mineralogicamente um conjunto de amostras de solos previamente seleccionadas e o seu agrupamento em 4 grupos principais. O primeiro e segundo grupo caracterizaram-se pela presença de quartzo, moscovite e plagioclase, mas com algumas diferenças nas quantidades relativas destes minerais. Estas amostras são representativas da escombreyas, do contato geológico entre o granito e o xisto e dos solos agrícolas. O terceiro grupo é claramente dominado por amostras de escombreyas com uma mineralogia de quartzo, moscovite, plagioclase, feldspato potássico e caulinite. Pontualmente estas amostras apresentam também escorodite (mineral resultante da alteração da arsenopirite). O último grupo apresenta uma mineralogia constituída por quartzo, moscovite, plagioclase, feldspato potássico, caulinite e gibsita, provenientes de zona mineralizada do granito com declives mais pronunciados.

A estatística descritiva dos dados obtidos através das análises químicas dos solos permitiu identificar que os elementos Ag, As, Bi, Cd, Cu, Cr, Fe, Mg, Ni, Pb, S, Sb, V, W, Zn e Zr apresentavam valores de média superior aos valores de mediana, indicando claramente que estas variáveis eram afectadas pela presença de valores anómalos (responsáveis pela assimetria marcadamente positivas da distribuição).

Recorrendo à classificação hierárquica ascendente destes dados foi possível identificar as principais associações de elementos tendo sido constituídos três grupos principais: (a) Grupo 1: Na, Be, Al, Ga, Ta, Nb, Sn, K, Rb, Tl, Li, Cs, V, Se e Mn; (b) Grupo 2: W, Mo, Cu, Fe, S, Zn, Cd, Pb, Bi, Sb, Ag e As, e (c) Grupo 3: Ca, P, Sr, Co, Ni, Th, Mg, Zr, Ti, V, Cr, La e Ba. De acordo com dados previamente publicados por outros autores foi possível a separação destas associações numa componente geogénica, expressa pelos Grupos 1 e 3, e uma componente que evidencia os inputs antropogénicos (Grupo 2), associados maioritariamente à atividade mineira (e reflectindo a paragénese da mineralização).

Dado que não é completamente linear a associação do grupo 1 aos granitos e do grupo 2 aos metassedimentos, foi ainda efetuada uma análise estatística multivariada destes dados pelo método de Análise em Componentes Principais (ACP).

Assim, com base na explicação maioritária (77,84%) da inércia total dos dados, verificou-se que associados à CP 1 encontram-se os elementos Rb, Li, Tl, Cs, K, Sn, Nb, Ga, Ta, Na e Be em oposição aos La, Cr, Ba, V, Ti, Mg, Zr, Ni, Th, Fe, Cu, Mo, Sr e Se, sendo que os primeiros correspondem à influência geogénica dos granitos e os segundos aos metassedimentos. Na CP2 estão associados os elementos Ag, As, Sb, Cd, Bi, W, Pb, Zn, Cu, S e Mn que pertencem à componente antropogénica (marcando uma vez mais a paragénese da mineralização de Regoufe).

Tendo por base os teores anómalos e a toxicidade dos EPT foram selecionados, para estudos de detalhe, os elementos Ag, As, Bi, Cd, Cu, Fe, Mo, Mn, Pb, S, Sb, W e Zn, com forte relação com a componente antropogénica.

A partir da cartografia espacial das variáveis selecionadas e tendo por base a tipologia distinta das amostras (agrícolas, naturais e de materiais de escombreira) foi possível avaliar o comportamento dos elementos na zona em estudo. Os solos agrícolas apresentam carácter ácido, com valores de MO superiores a 7%, valores baixos de CE e uma CTC com valores entre 20 a 30 $\text{cmol}^+\text{Kg}^{-1}$. Os solos naturais são hiperácidos, com MO superior a 7%, baixa CE e CTC entre 20 a 30 $\text{cmol}^+\text{Kg}^{-1}$. Por fim, os solos com influência dos materiais de escombreira apresentam carácter ácido a hiperácido, com valores muito baixos a baixos de MO (<2%), baixa CE e CTC com valores inferiores a 20 $\text{cmol}^+\text{Kg}^{-1}$. Em relação aos EPT, apenas 3 dos elementos estudados, Mo, S e Zn, não evidenciam riscos para a saúde humana e para os ecossistemas, em virtude de apresentarem teores baixos, de acordo com os valores de referência estabelecidos na literatura. Todos os outros elementos, Ag, As, Bi, Cd, Cu, Pb, Sb e W, ultrapassam os limites estabelecidos, com especial destaque para o As, cujos teores são cerca de 233 a 512 vezes superiores aos valores médios para solos não contaminados. Num segundo patamar, pode-se destacar os elementos Bi, Cu e W, com valores de 78 a 166 vezes superiores aos valores de referência. Os elementos Ag, Cd, Pb, Sb e Zn apresentam valores 3,4 a 24 vezes superiores aos valores de referência.

Todos os elementos apresentam os seus valores máximos de concentração na zona da escombreira. No entanto, deve-se referir que as amostras dos solos agrícolas, apesar de apresentarem comparativamente valores mais baixos que os de escombreira, apresentam valores elevados de As, Cd, Cu, Mo e Sb tendo em consideração o uso do solo. Por conseguinte, a categorização dos solos pelo grau de enriquecimento dos EPT de maior preocupação nesta área resulta: empobrecidos (Cu), enriquecidos (Ag e Mo), muito enriquecidos (Sb) e altamente enriquecidos (As, Bi, Cd, Pb, W e Zn).

O cálculo do Índice de contaminação (IC) dos solos, evidenciou que 63% das amostras apresentam valores acima dos níveis de fundo geoquímico da região ($\text{IC}>1$). De destacar que 7 das amostras de solos com forte influência dos materiais de escombreira apresentaram valores de $\text{IC}>11$. O cálculo do Índice de Poluição (PLI) evidenciou que cerca de 54% das amostras foram classificadas

como não poluídas a moderadamente poluídas e apenas 8,2% classificadas como altamente poluídas, sendo que as restantes se encontram moderadamente a muito poluídas.

Através da EQSS foi possível avaliar a importância das fases suporte na mobilização dos EPT. Foi possível verificar que a fração F3, associada aos óxidos de Mn, apenas tem expressão no elemento Mn. A fração F4 revela a afinidade para coprecipitar com os óxidos e hidróxidos de Fe amorfos sendo associada ao Cu e Fe. Os elementos As, Cd, Fe, Pb e Cu apresentam-se associados às frações F5, F6 e F7, o que evidencia a dissolução da matéria orgânica e a dissolução parcial dos sulfuretos, a dissolução de óxidos de Fe cristalinos e a resiliência de alguns silicatos, respetivamente. Apesar das percentagens de extração associados às frações F1 e F2 serem baixas, constata-se que as concentrações biodisponíveis e que podem ser mobilizadas para as águas podem ser elevadas, designadamente para o elemento As.

O estudo das águas de superfície revelou que estas apresentam valores de pH próximos da neutralidade, uma baixa carga iónica, podendo ser classificadas como bicarbonatadas sódicas (a cálcicas). Praticamente todos os elementos analisados encontram-se abaixo dos valores máximos recomendados e admissíveis para águas de rega, o que pode resultar da sua precipitação em resultados dos valores altos de pH. No entanto, tanto na campanha de inverno como na de verão, as concentrações de As e Cd são elevadas, excedendo largamente os valores estabelecidos para águas de consumo humano.

Tendo em consideração os resultados obtidos neste trabalho, em trabalhos futuros seria interessante estender este estudo a outras áreas na proximidade, em particular, em zonas com ocorrência de antigas minas, para se comparar os processos de contaminação e mobilização dos metais.

Atendendo aos teores consideravelmente elevados em alguns EPT nos solos agrícolas de Regoufe, seria ainda relevante averiguar se estes resultam da dispersão dos materiais das escombreyras, ou se são o resultado de um enriquecimento anómalo nas próprias rochas do Complexo Xisto Graváquico.

Importante seria ainda focar estes estudos na componente da saúde humana. Nomeadamente, na realização de análises de bioacessibilidade nos solos agrícolas e nas plantas neles cultivadas, afim de se compreender o risco real para a saúde da população local.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ADRIANO, D.C. (1986). Trace Elements in the Terrestrial Environment, Springer, New York.
- ADRIANO, D.C. (2001). Trace elements in terrestrial environments – Biogeochemistry, bioavailability and risks of metals. 2nd Edition, Springer-Verlag, New York.
- ATSDR - AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY (2007). Toxicological profile for arsenic. Atlanta, US Department of Health and Human Services. (em <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp2.pdf>, 559p a 30 de Janeiro de 2016).
- ALBERTA (2010) Alberta Tier 1 soil and groundwater remediation guidelines. Air, Land and Waste Policy Branch, Government of Alberta, 204 pp
- BARONA, A., ROMERO, F., ELEJALDE, C. (1995) Soil-metal interactions, Associations of macronutrient fractions in selected soils. Journal of Hazardous Materials, 42, 289-301.
- BERTELLA, F., ARCOSI, M., BIESEKI, L., SHERER, R.P., PENHA, F.G., PERGHER, S.B.C., LENGELER, H.C.M. (2008). Determinação da capacidade de troca catiônica em argilas. In, XVI Encontro de Química da Região Sul, Blumenau, SC. Livro de Resumos do XVI Encontro de Química da Região Sul Blumenau, SC, FURB, 50.
- BRADL, H.B. (2004) Adsorption of heavy metal ions on soils and soils constituents. Journal of Colloid and Interface Science, 277, 1-18.
- CALABUIG, G. (2004). Medicina Legal y Toxicología. E. Villanueva Canadas, Masson. 6a Edición, 939-967.
- CALLENDER, E. (2004) Heavy metals in the environment – Historical trends. In, Holland, H.D. & Turekian, K.K. (Eds.) Treatise on Geochemistry, Vol 9 – Lollar, B.S. (Volume Editor) Environmental Geochemistry, 67-105.
- CANADIAN SOIL QUALITY GUIDELINES FOR THE PROTECTION OF ENVIRONMENTAL AND HUMAN HEALTH. (2007). Summary Tables. Update 7.0
- CARDOSO FONSECA, E., FERREIRA DA SILVA, E., MARTINS, M.E., PATINHA, C., MORENO, F., REIS, A.P. (1999). Extração química selectiva, Princípios e problemas. Geociências, Revista da Universidade de Aveiro, 13(1/2), 45-57.
- CARRIÇO, M.C.A. (1999). Aplicação de Métodos Geomatemáticos no Tratamento de Dados Geoquímicos de Sedimentos de Linhas de Água na Zona Compreendida entre Moimenta da Beira e Armamar. Dissertação de Mestrado, Departamento de Geociências. Universidade de Aveiro.
- CARRINGTON DA COSTA, J. (1950). Notícia sobre uma carta geológica do Buçaco, de Nery Delgado. Comum. Serv. Geol. Portugal, 28pp.
- CARTA GEOLÓGICA DE PORTUGAL. Carta de Oliveira de Azeméis (Folha 13-D) na escala 1,50000. Direção Geral de Geologia e Minas, Serviços Geológicos de Portugal, Lisboa (1980).
- CARTA GEOLÓGICA DE PORTUGAL Carta de Castro Daire (Folha 14-C) na escala 1,50000. Direção Geral de Geologia e Minas, Serviços Geológicos de Portugal, Lisboa (1980).
- CARTA MILITAR DE PORTUGAL na escala 1,25000 editada pelo Instituto Geográfico do Exército, Lisboa, Folhas 155 (Arouca) e 156 (Reriz).
- CHAUDRI, A.M., MCGRATH, S.P., GILLER, G.E., RIETZ, E., SAUERBECK, D.R. (1993). Survival of the indigenous population of rhizobium leguminosarum biovar trifolii in soil spiked with Cd, Zn, Cu and Ni salts. Soil Biology & Biochemistry, 24, 625-632.
- CHEN, H.S., HUANG, Q.Y., LIU, L.N., CAI, P., LIANG, W., LI, M. (2010). Poultry manure compost alleviates the phytotoxicity of soil cadmium, influence on growth of pakchoi (Brassica chinensis L.). Pedosphere, 20, 63-70.
- CHEN, Y., WANG, C., WANG, Z. (2005). Residues and source identification of persistent organic pollutants in farmland soils irrigated by effluents from biological treatment plants. Environment International, 31, 778-783.
- CHON, H.T., CHO, C.H., KIM, K.W., MOON, H.S. (1996). The occurrence and dispersion of potentially toxic elements in areas covered with black shales and slates in Korea. Applied Geochemistry, 11, 69-76.
- CORREIA, V.F., FAVAS, P.J.C., SÁ, A.A. (2012). Impacto das drenagens ácidas das Minas de Regoufe e Rio de Frades (Arouca Geoparque) na qualidade da água superficial. In, Para Conhecer a Terra. Memórias e Notícias de Geociências no Espaço Lusófono, Imprensa da Universidade de Coimbra, Coimbra, 369 - 377.

CORREIA, V.F., SÁ, A., FAVAS, P.J.C. (2012). Valorização patrimonial das minas de Regoufe e Rio de Frades (Geoparque Arouca, Portugal). In Henriques, M. H., Andrade, A. I., Quinta-Ferreira, M., Lopes, F. C., Barata, M. T., Pena dos Reis, R. & Machado, A (Eds). Para aprender com a Terra. Memórias e Notícias de Geociências no Espaço Lusófono. Imprensa da Universidade de Coimbra, 27, 259-266.

COSTA, B. (1995). Caracterização e Constituição do Solo, 5.ª edição. Fundação Calouste Gulbenkian. Lisboa., 527 p.

CUNHA, P.D.R., DUARTE, A. A. L. S. (2008). Remoção de arsénio em águas para consumo humano. In Proceedings of 13th ENaSB—Conference on Sanitary and Environmental Engineering, Lisbon, Portugal, pp. 14–17.

DAVIS, J.C. (1986). Statistics and Data Analysis in Geology. 2nd. New York : John Wiley & Sons, Inc., 1986. p. 646

DE VOS W. AND TARVAINEN T. (CHIEF-EDITORS), SALMINEN R., REEDER S., DE VIVO B., DEMETRIADES A., PIRC S. , BATISTA M.J., MARSINA K., OTTESEN R.T., O'CONNOR P.J., BIDOVEC M., LIMA A., SIEWERS U, SMITH B., TAYLOR H , SHAW R., SALPETEUR I., GREGORAUŠKIENE V., HALAMIC J., SLANINKA I , LAX K., GRAVESEN P., BIRKE M., BREWARD N. , ANDER E.L., JORDAN G., DURIS M., KLEIN P., LOCUTURA J., BEL-LAN A., PASIECZNA A., LIS J., MAZREKU A., GILUCIS A., HEITZMANN P., KLAVER G., PETERSELL V., (2006). Geochemical Atlas of Europe. Part 2 - Interpretation of Geochemical Maps, Additional Tables, Figures, Maps, and Related Publications, 692 pages, 56 figures, 77 tables, 15 maps, 6 annexes.

DECRETO-LEI Nº 236/98 de 1 de Agosto. Diário da República nº 176/98 – Série I-A. Ministério do Ambiente.

DECRETO-LEI Nº 306/07 de 27 de Agosto. Diário da República nº 164/07 – Série I-A. Ministério do Ambiente, do Ordenamento do Território e do Desenvolvimento Regional.

Lisboa DÍEZ BALDA, M.A., VEGAS, R. & GONZALEZ LODEIRO, F. (1990). Central Iberian Zone, Structure. In, Pré-Mesozoic Geology of Iberian Peninsula, Dallmeyer, R. D. and Martinez Garcia, E. (Eds). Springer Verlag, Berlín, 172-188.

FARIAS, P., GALLASTEGUI, G., LODEIRO, F., MARQUINEZ, J., PARRA, L., CATALAN, J., MACIA, J., FERNARDEZ, L. (1987). Aportaciones al conocimiento de la litoestratigrafía y estrutura de Galicia Central (IX Reunião de Geologia do Oeste Peninsular). Publicações do Museu e Laboratório Mineralógico e Geológico da Faculdade de Ciências do Porto, 1, 41-431

FAVAS, P. J. D. C. (2008). Biogeoquímica em áreas minerais estano-volfrâmicas. Centro de Geociências. Universidade de Trás os Montes e Alto Douro. Vila Real.

FERREIRA, M.M.S.I. (2004). Dados geoquímicos de base de solos de Portugal Continental, utilizando amostragem de baixa densidade. Tese de Doutoramento da Universidade de Aveiro.

FERREIRA, N., IGLESIAS, M., NORONHA, F., PEREIRA, E., RIBEIRO, A. & RIBEIRO, M. (1987). Granitóides da Zona Centro Ibérica e seu enquadramento geodinâmico. En: F. Bea, A. Carnicero, J.C. Gonzalo, M. López Plaza & M.D. Rodríguez Alonso (eds). Libro Homenaje a L. C. Garcia de Figueirola, Geología de los granitoides y rocas asociadas del Macizo Hesperico. Editorial Rueda. Madrid. pp. 37-51

FICKLIN, W., PLUMLEE, G., SMITH, K. & MCHUGH, J. (1992). Geochemical classification of mine drainages and natural drainages in mineralized areas. In: Kharaka & Maest (eds.). Water-Rock Interaction – Volume 1: Low Temperature Environments. Balkema. Rotterdam. Pp. 381-384

GALAN, E., GONZÁLES I., FERNÁNDEZ-CALIANI J.C. (2008). Residual pollution load of soils impacted by the Aznalcóllar (Spain) mining spill after clean-up operations. The Science of the Total Environment 286,167-179.

GIL IBARGUCHI, I., JULIVERT, M., MARTÍNEZ, F.J. (1983). La evolución de la Cordillera Herciniana en el tiempo. In, Geología de España. Libro Jubilar M. M. Rios. Instituto Geológico y Minero de España, Madrid, 607-612.

GIRÃO, A. (1922). Bacia do Vouga, estudo geográfico.

GLANZMAN, R.K., CLOSS, L.G. (1993). Quality assurance and control guidelines for exploration and environmental geochemistry investigation; Explore

GORDON, R.B., BERTRAM, M., GRAEDEL, T.E. (2006). Metal stocks and sustainability. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 103(5), 1209-1214.

GUIDELINES FOR USE AT CONTAMINATED SITES IN ONTARIO (1997). Ministry of Environment and Energy, 90 p

- HAN, F.X., BANIN, A. (1997). Long-term transformations and redistribution of potentially toxic heavy metals in arid-zone soils. I, incubation under saturated conditions. *Water, Air, and Soil Pollution*, 95, 399-423.
- HAN, F.X., BANIN, A. (1999). Long-term transformations and redistribution of potentially toxic heavy metals in arid-zone soils. II, under the field capacity regime. *Water, Air, and Soil Pollution*, 114, 221-250.
- HAN, F.X., HARGREAVES, J., KINGERY, W.L., HUGGETT, D.B., SCHLENK, D.K. (2001). Accumulation, distribution and toxicity of copper in soils of catfish pond receiving periodic copper sulfate applications. *Journal of Environmental Quality*, 30, 912-919.
- HODGES, C.A. (1995). Mineral resources, environmental issues, and land use. *Science*, 268(5215), 1305.
- JOHNSON C.K., MORTENSEN D.A., WIENHOLD B.J., DORAN J.W., 2002. Soil Electrical Conductivity Classification, A Basis for Site-Specific Management In Semiarid Cropping Systems. Publications from USDA-ARS / UNL Faculty. USDA Agricultural Research Service --Lincoln, Nebraska. University of Nebraska – Lincoln. DigitalCommons@University of Nebraska – Lincoln. Documento consultado online em <http://digitalcommons.unl.edu/usdaarsfacpub> em 11 de maio de 2016.
- JULIVERT, M. (1983). Los tempos Precámbricos y Paleozoicos. El ciclo Hercínico. In, J.A. Comba (coord.). Libro Jubilar J.M. Ríos, Geología de España, Tomo 1. Inst. Geol. Min. España. Madrid, 612-630.
- JULIVERT, M., FONTBOTÉ, J.M., RIBEIRO, A., CONDE, L.E.N. (1972). Mapa Tectónico de la Península Ibérica y Baleares, escala 1/1.000.000. Memória Explicativa (1974). Inst. Geol. Min. España, 113 pp.
- KABATA-PENDIAS, A., PENDIAS, H. (2001). Trace Elements in soils and plants, third edition. CRC Press. Boca Raton, USA, 413 pp.
- LOTTERMOSER, B.G. (2007). Mine Wastes. Characterization, Treatment, Environmental Impacts. 2nd Edition, Springer-Verlag, Berlin.
- LOTZE, F.(1945). Observations respect a la division de los variscides de la Meseta Ibérica. Publ. Estrag. Geol. España. 5, 149-166
- LUO, X., DING, J., XU, B., WANG, Y., LI, H., YU, S. (2012). Incorporating bioaccessibility into human health risk assessments of heavy metals in urban park soils. *Science of the Total Environment*, 424, 88-96.
- MARTÍNEZ, F.J., GIL IBARGUCHI, J.I. (1983). El metamorfismo en el macizo Ibérico. In, Geología de España. Libro Jubilar J. M. Ríos (J. A. Comba, Coord.), IGME, Madrid, 1, 555-569.
- MARTÍNEZ, F.J., CORRETGE, L.G., SUAREZ, O. (1990). 2.4 Distribution, Characteristics and Evolution os Metamorphism. In, Pre-Mesozoic Geology of Iberian Peninsula, Dallmeyer, R.D and Martinez Garcia, E. (Eds). Springer Verlag, Berlin, pp. 207-211.
- MENDES, M.H.A.H. (1997). Processos metamórficos variscos na Serra da Freita (Zona Centro – Ibérica – Portugal). Tese de doutoramento. Universidade de Aveiro. Aveiro, 288 pp.
- MOORE, D.M. AND REYNOLDS, R.C., JR. (1997). X-ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals. Oxford University Press, Oxford, 378 pp.
- MORENO, F.S.B.A., (2000). Estudo dos mecanismos de dispersão de elementos vestigiais em sedimentos de corrente e água superficial da bacia hidrográfica do rio Antuã. Avaliação de riscos e classificação de vulnerabilidade. Tese de Doutoramento em Geociências da Universidade de Aveiro, 243pp.
- MORENO, T., OLDROYD, A., MCDONALD, I., GIBBONS, W. (2007). Preferential fractionation of trace metals–metalloids into PM10 resuspended from contaminated gold mine tailings at Rodalquilar, Spain. *Water, Air, and Soil Pollution*, 179, 93-105.
- MOURA, A. (2005). Valorização do património geo-mineiro da Serra da Freita (Norte de Portugal). Em, M.R. Pereira (coord.) Actas (DVD) do IV Seminário Recursos Geológicos, Ambiente e Ordenamento do Território, (p. E-1 – E-5). Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro
- NABULO, G., ORYEM-ORIGA, H., DIAMOND, M. (2006) Assessment of lead, cadmium, and zinc contamination of roadside soils, surface films, and vegetables in Kampala City, Ouganda. *Environmental Research*, 101, 42-52.
- NAVARRO, M. C., PÉREZ-SIRVENT, C., MARTÍNEZ-SÁNCHEZ, M. J., VIDAL, J., TOVAR, P. J., BECH, J. (2008). Abandoned mine sites as a source of contamination by heavy metals, A case study in a semi-arid zone. *Journal of Geochemical Exploration*, 96, 183-193.

- NRIAGU, J.O. (1990). Global metal pollution, poisoning the biosphere? *Environment, Science and Policy for Sustainable Development*, 32(7), 7-33.
- OEN, I.S. (1958). The geology, petrology and ore deposits of the Viseu region, northern Portugal. *Comunicações dos Serviços Geológicos de Portugal*, 41.
- OEN, I.S. (1970). Granite intrusion, folding and metamorphism in central northern Portugal. *Bol. Geol. Min. España*, LXXXI, 271-298.
- OLIVEIRA, J.T., PEREIRA, E., PIÇARRA, J.M., YOUNG, T., ROMANO, M. (1992). 18. O Paleozóico Inferior de Portugal, Síntese da estratigrafia e da evolução paleogeográfica. In: J. G. GUTIÉRREZ MARCO, J. SAAVEDRA & I. RÁBANO (Eds.) *Paleozoico Inferior de Ibero-América*, Universidad de Extremadura, 359-375.
- PATINHA, C.A.F. (1996). Distribuição de elementos maiores e vestigiais em meios amostrais diferenciados: Contribuição para o conhecimento da influência da actividade antrópica na qualidade de água em fontenários do Concelho de Águeda. Dissertação de Mestrado em Geoquímica, Universidade de Aveiro, 155p.
- PEDROSA, F. (1988). Contrastes espaciais no concelho de Arouca. *Revista da Faculdade de Letras – Geografia*, Universidade do Porto, I Série, Vol. IV, 223-285.
- PEREIRA H.G., SOUSA A.J. (1988) Análise de Dados para o tratamento de quadros multidimensionais. Texto de apoio ao Curso Intensivo de Análise de Dados (1988-2002). Centro de Geo-Sistemas., Lisboa, Instituto Superior Técnico.
- PEREIRA E., ET AL. (2006) Carta Geológica de Portugal 1/200.000. Notícia explicativa da Folha 2,Trás-os-Montes. *Serviços Geológicos de Portugal*, 83 p.
- PEREIRA, E., GONÇALVES, L.S.M., MOREIRA, A. (1980). Carta Geológica de Portugal na escala de 1/50 000, Folha 13-D, Oliveira de Azeméis e Notícia Explicativa. *Serviços Geológicos de Portugal*.
- PINTO, M.S. (1985). Granitóides dos maciços de Arouca e Regoufe, dados geoquímicos e algumas implicações. *Comum. Serv. Geol. Portugal*, 71, 159-169.
- PIPER, A.M. (1944). A graphic procedure in the geochemical interpretation of water analyses. *American Geophysical Union Transactions*, 25, 914-923.
- QUEROL, X., ALASTUEY, A., LOPEZ-SOLER, A., PLANA, F. (2000). Levels and chemistry of atmospheric particulates induced by a spill of heavy metals mining wastes in the Donana area, southwest Spain. *Atmospheric Environment*, 34, 239-253.
- RAZO, I., CARRIZALES, L., CASTRO, J., DIAZ-BARRIGA, F., MONROY, M. (2004) Arsenic and heavy metal pollution of soil, water and sediments in a semi-arid climate mining area in Mexico. *Water, Air, and Soil Pollution*, 152, 129-152.
- REIMANN, C., CARITAT, P. (1998). Chemical elements in the environment, factsheets for the geochemist and environmental scientist. Springer-Verlag. Berlin, Heidelberg, New York: 368 pp.
- RIBEIRO, A. (2006). A Evolução Geodinâmica de Portugal. In: Dias, R., Araújo, A., Terrinha, P. & Kullberg, J.C. (eds). *Geologia de Portugal no contexto da Ibéria*. Universidade de Évora, 1-27.
- RIBEIRO, A., ANTUNES, M.T., FERREIRA, M.P., ROCHA, R.B., SOARES, A.F., ZBYSZEWSKI, G., ALMEIDA, F.M., CARVALHO, D., MONTEIRO, J.H. (1979). Introduction à la Géologie général du Portugal. *Serviços Geológicos de Portugal*, Lisboa.
- RIBEIRO, M.A.C. (2013). Contaminação do Solo por Metais Pesados. Universidade Lusófona de Humanidades e Tecnologias. Faculdade de Engenharia. Lisboa, 26-82.
- RIBEIRO, O., ALMEIDA, J.P. & PEREIRA, A. (1943). Nota preliminar sobre a morfologia do maciço da Gralheira. *Boletim da Sociedade Geológica de Portugal*, 3, 82-85.
- ROBARDET, M.P., RACHEBOEUF, P.R. (1990). Paleogeographic evolution os southwestern Europe during early Paleozoic times. *Paleogeography and Biogeography*, Geological Society Memoir, 12, 411-419.
- SANTOS OLIVEIRA, J.M., FARINHA, J., MATOS, J.X., ÁVILA, P., ROSA, C., CANTO MACHADO, M.J., DANIEL, F.S., MARTINS, L., MACHADO LEITE, M.R. (2002) Diagnóstico ambiental das principais áreas mineiras degradadas do país. *Boletim de Minas*, 39(2), 67-85.
- SCHERMWEHORN, L. J. G. (1956). Igneous, metamorphic and ore geology os the Castro Daire-S.Pedro do Sul region (Northern Portugal). *Comum. Serv. Geol. Portugal*, XXXVII, 617 pp.

- SCHUMACHER, B. A. (2002). Methods for the determination of total organic carbon (TOC) in soils and sediments. Ecological Risk Assessment Support Center. US. Environmental Protection Agency, 23p.
- SHERLOCK, E.J., LAWRENCE, R.W., POULIN, R. (1995). On the neutralization of acid rock drainage by carbonate and silicate minerals. *Environmental Geology*, 25, 43-54.
- SIEGEL, F.R. (2002) *Environmental geochemistry of potentially toxic heavy metals*. Springer-Verlag, Heidelberg.
- SILVA, A.F., FIÚZA, A. (2011). Distribuição e comportamento do arsénio em ambientes naturais. CLME'2011. Universidade do Porto. Faculdade de Engenharia.
- SILVA, A.M.S.P., RIBEIRO, M.C.S. (2006). Os complexos mineiros de Regoufe e Rio de Frades (Arouca, Portugal) – Memórias da contemporaneidade. *Actas do 3º Simpósio sobre Mineração e Metalurgia Históricas no Sudoeste Europeu*, (p. 353-369). Sociedad Española para la Defensa del Patrimonio Geológico y Minero. Porto, 622 p
- SLUIJK, D. (1963). Geology and thin-tungsten deposits of the Regoufe area, Northern Portugal. *Geologisch Instituut, Mededeling No. 286, Universiteit van Amsterdam (PhD Thesis)*, 123 pp.
- SOUSA, M.B. (1982). Litostratigrafia e Estrutura do “Complexo Xisto-Grauváquico Ante-Ordovícico” – Grupo do Douro (Nordeste de Portugal). Tese de doutoramento. Universidade de Coimbra, Coimbra, 223 pp.
- SUÁREZ, O., CORRETGE, L.G., MARTÍNEZ, F.J. (1990). 5 Distribution and Characteristics of the Hercynian Metamorphism. In, *Pre-Mesozoic Geology of Iberian Peninsula*, Dallmeyer, R.D. and Martínez García, E. (Eds.), Springer Verlag, Berlin, 129-133.
- TAVARES, J.I.S.D.S. (2006). Geologia da região de Regoufe. Departamento de Geociências. Universidade de Aveiro p. 12-42
- TEIXEIRA, C. (1955). Notas sobre a Geologia de Portugal, O Complexo xisto-graúvácico ante-ordovícico. *Empresa Literária Fluminense*, Lisboa, 50 pp.
- THORNTON, I. (1996) Impacted of mining on the environment; some local, regional and global issues. *Applied Geochemistry*, 11, 355-361.
- TOMLINSON D.L., WILSON J.G., HARRIS C.R., JEFFREY D.W., (1980). Problems in the assessment of heavy-metal levels in estuaries and the formation of a pollution index. *Helgoland Marine Research* 33(1-4),566–575.
- TRAINA, S.J., LAPERCHE, V. (1999) Contaminant bioavailability in soils, sediments, and aquatic environments. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 96, 3365-3371.
- TUCKEY, J.W., (1977) *Exploratory Data Analysis*. Addison Wesley.
- USDA Natural Resources Conservation Service (1998). Soil Quality Information Sheet, 2 pp
- VALLE AGUADO, B., ARENAS, R. & MARTÍNEZ CATALÁN, J. R. (1993). Evolución metamórfica hercínica en la región de la Serra de Arada (Norte de Portugal). *Com. Inst. Geol. E Mineiro de Portugal*, 79, 41-61.
- VAN DER HAAR, P. F. M., VRIEND, S. P. & VAN GAANS, P. F. M. (1993). Hydrothermal alteration of the Beira schists around the W-Sn specialized Regoufe granite, NW Portugal. *Journal of Geochemical Exploration*, 46, 335-347
- VAN GAANS, P. F. M., VRIEND, S. P., POORTER, R. P. E. & JANSEN, J. B. H. (1990). Assessment of Mineralogical Influences on the Element Mobility in the W-Sn Enriched Granite of Regoufe and Its Derivatives (Portugal) by Means of XRF Analysis of Unpolished Rock Sections. *Geologica Ultralectina*, 70, 20-35
- VEGA, F.A., COVELO, E.F., ANDRADE, M.L. (2006) Competitive sorption and desorption of heavy metals in mine soils, Influence of mine soil characteristics. *Journal of Colloid and Interface Science*, 298, 582-592. ADRIANO, D.C. 2001. Trace Elements in Terrestrial Environments. Eds. Springer, New York. 867p.
- VERA, J. A.; ABAD, I.; ABATI, J.; ALMODÓVAR, G. R.; OLAZÁBAL, A. A.; ÁLVAREZ-MARRÓN, J.; ANDONAEGUI, P.; ARAMBURU, C.; ARBIZU, M.; ARENAS, R.; AYARZA, P.; AZOR, A.; BAHAMONDE, J. R.; BARBA, P.; BARBERO, L.; LORENZO, J. C. B.; BASTIDA, F.; BEA, F.; BELLIDO, F.; BULNES, M.; CARBONELL, R.; CARRACEDO, M.; CASQUET, C.; CASTIÑEIRAS, P.; CASTRO, A.; COLMENERO, J. R.; CORRETGE, L. G.; CRESPO-BLANC, A.; CUESTA, A.; DE LA ROSA, J. D.; GARCÍA, F. D.; BALDA, M. A. D.; MONTES, A. D.; DONAIRE, T.; VIRUETE, J. E.; EXPÓSITO, I.; FARIAS, P.; RODRÍGUEZ, C. F.; FERNÁNDEZ, F. J.; FERNÁNDEZ, L. P.; FERNÁNDEZ-SUÁREZ, J.; FLOOR, P.; GALÁN, G.; GALINDO, C.; GALLASTEGUI, G.; VINTANED, J. A. G.; GARCÍA-LÓPEZ, S.; GARCÍA-MORENO, O.; IBARGUCHI, J. I. G.; BARREIRO, J. G.; GONZÁLEZ, F.; CASADO, J. M. G.; GONZÁLEZ DEL TÁNAGO, J.; CLAVIJO, E. G.; CUADRA, P.G.; LODEIRO, F. G.; MENÉNDEZ, L. G.; GUTIÉRREZ-ALONSO, G.; GUTIÉRREZ-MARCO, J. C.; HACAR, M. P.; HEREDIA, N.; HUERTAS, M. J.; PEDRO, R. J. S.; LARREA, F. J.; LIÑAN, E.; LLANA-

FÚNEZ, S.; DÍAZ, F. L.; MORO, F. J. L.; LÓPEZ-PLAZA, M.; MACAYA, J.; MARCOS, A.; MARTÍNEZ, F. J.; CATALÁN, J. R. M.; POYATOS, D. M.; MÉNDEZ-BEDIA, I.; MENDÍA, M.; MERINO-TOMÉ, O.; MONTERO, P.; MORENO, C.; MORENO, F.; MORENOEIRIS, E.; MOTIS, K.; NAVIDAD, M.; NIETO, F.; OREJANA, D.; ALONSO, M. V. P.; PASCUAL, E.; PEREJÓN, A.; PÉREZ-ESTAÚN, A.; PIEREN, A.; PULGAR, J. A.; QUESADA, C.; RÁBANO, I.; ORELLANA, J. A. R.; ROBARDET, M.; ALONSO, M. D. R.; RODRÍGUEZ-FERNÁNDEZ, L. R.; PASCUAL, F. J. R.; SÁEZ, R.; SALVADOR, C.; SÁNCHEZ DE POSADA, L. C.; MARTÍNEZ, S. S.; SANTOS-ZALDUEGUI, J. F.; SARMIENTO, G.; SCARROW, J.; SIERRA, S.; SIMANCAS, J. F.; SUÁREZ, O.; VALENZUELA, A.; VEGAS, R.; VELILLA, N.; VILLA, E.; VILLAR, P.; VILLASECA, C.; (2004) – Geología de España. Sociedad Geológica de España. Instituto Geológico y Minero de España. Madrid, 884 pVILAR, A. (1998). O volfrâmio de Arouca no contexto da Segunda Guerra Mundial (1939 – 1945). Câmara Municipal de Arouca. Arouca. 290 p

VRIEND, S. P.; OOSTEROM, M. G.; BUSSINK, R. W. & JANSEN, J. V. H. (1985). Trace element behavior in the W-Sn granite of Regoufe, Portugal. Journ. Geochem. Expl. 23, 13-25.

ZHANG, C.X., QIAO, Q.Q., PIPER, J.D.A., HUANG, B.C. (2011). Assessment of heavy metal pollution from a Fe-smelting plant in urban river sediments using environmental magnetic and geochemical methods, Environ. Pollut., 159, 3057-3070.

Webgrafia

Empresa de Desenvolvimento Mineiro (EDM) – <http://www.edm.pt> (acedido em 1 de março de 2016)

Mindata.org - <http://www.mindat.org/locdetailed-187340.html> (acedido em 14 de maio de 2016)

ANEXOS

Anexo 1 - Dados relativos à determinação do pH e condutividade nas amostras de solo.

Amostra	pH H ₂ O	pH CaCl ₂	Condutividade elétrica
	-	-	μS cm ⁻¹
R1	6,5	4,3	24,9
R2	6,2	4,1	23,2
R3	6,3	4,4	15,8
R4	6,1	3,6	33,3
R5	6,4	4,5	12,9
R6	6,1	4,3	8,6
R7	6,2	4,1	36,3
R8	6,3	4,3	12,4
R9	5,7	3,9	23,6
R10	6,0	3,7	29,8
R11	6,2	4,3	10,0
R12	6,1	4,3	9,2
R13	5,1	3,6	50,2
R14	5,8	4,2	7,8
R15	5,9	4,0	14,4
R16	6,1	4,1	11,9
R17	5,8	4,4	36,7
R18	4,7	3,8	52,1
R19	5,6	4,6	26,5
R20	5,6	4,9	86,2
R21	5,4	5,1	104,2
R22	5,6	5,0	44,7
R23	5,8	4,2	21,3
R24	5,6	5,0	65,2
R25	5,8	4,9	29,6
R26	5,9	4,5	26,9
R27	5,9	4,6	23,6
R28	5,8	4,3	50,2
R29	5,9	4,4	18,0
R30	5,8	4,3	28,1
R31	5,1	4,4	11,5
R32	6,0	4,6	8,4
R33	5,9	4,3	28,7
R34	5,8	4,4	24,7
R35	5,7	4,4	53,1
R36	5,6	4,2	26,7
R37	5,6	4,8	66,4
R38	5,8	5,4	120,4
R39	5,4	4,3	94,3
R40	6,3	6,0	15,5
R41	6,2	4,5	37,6
R42	4,9	3,7	71,7
R43	5,0	3,7	140,7
R44	5,9	3,7	21,8
R45	5,3	3,4	85,0
R46	5,9	3,5	22,3
R47	6,1	4,1	29,2
R48	6,3	4,9	15,2
R49	6,2	4,5	34,4
R50	6,3	3,7	20,7
R51	5,9	3,6	40,8

R52	5,7	4,9	25,9
R53	5,5	4,3	48,9
R54	5,7	4,7	157,6
R55	5,7	4,1	93,9
R56	5,7	4,2	62,6
R57	6,0	4,6	56,4
R58	5,8	4,5	148,4
R59	6,0	4,5	59,1
R60	6,1	4,9	53,3
R61	6,3	4,5	19,4

Anexo 2 – Valores da Capacidade de Troca Catiônica (CTC) e da Matéria orgânica (MO) nas amostras de solo de Regoufe.

Amostra	CTC	Amostra	MO
	cmol ⁺ kg ⁻¹		%
R1	11,28	1A	4,45
R2	7,91	1B	3,65
R3	5,39	1G	2,64
R4	27,30	1M	15,32
R5	1,74	2A	2,03
R6	0,16	4A	2,00
R7	14,50	6	6,97
R8	6,26	6A	2,07
R9	3,67	6M	1,98
R10	7,17	7A	2,16
R11	2,18	8A	0,53
R12	5,91	9A	0,73
R13	39,90	10	20,39
R14	1,79	30	0,14
R15	4,32	36	1,11
R16	0,56	38	0,15
R17	17,02	41	6,49
R18	24,89	55	9,98
R19	9,24	61	4,75
R20	26,98	64	10,93
R21	31,67	1	15,13
R22	22,87	1C	9,34
R23	17,80	3A	7,46
R24	0,35	4A	2,17
R25	11,40	5A	4,66
R26	5,54	5E	2,72
R27	14,46	9A	5,08
R28	26,36	11A	12,83
R29	5,91	14	2,74
R30	15,38	37	8,47
R31	7,45	44	1,13
R32	2,49	45	0,88
R33	16,04	46	7,90
R34	17,16	51	8,63
R35	30,55	53	17,49
R36	25,11	54	9,91
R37	34,20	56	18,83
R38	20,34	57	12,89
R39	36,94	58	20,94
R40	0,68	1A	0,45
R41	27,74	1B	23,32
R42	44,80	2K	28,09
R43	48,04	3A	49,44
R44	16,08	5A	8,48
R45	42,84	5K	23,64
R46	7,05	6M	1,27
R47	13,57	7	7,03
R48	4,39	8	2,79
R49	12,97	8B	7,42
R50	29,39	10	17,55

R51	26,87	11	14,69
R52	8,44	11M	5,91
R53	23,37	12A	15,25
R54	32,54	14	19,74
R55	24,53	38	13,06
R56	21,70	46	11,44
R57	23,11	50	12,22
R58	26,30	51	16,90
R59	22,12	55	12,42
R60	18,02	60	11,50
R61	20,36	61	7,55

Anexo 3 - Valores das concentrações dos elementos As, Cd, Cu, Pb, Zn, W, Mo, Fe, Ag, Bi, Sb e S nas amostras de solo de Regoufe

	As	Cd	Cu	Pb	Zn	W	Mo	Fe	Ag	Bi	Sb	S
	mg kg ⁻¹											
R1	21592,0	24,0	82,6	357,6	640,3	2226	2,3	4,55	4,14	115,9	27,5	0,27
R2	1375,3	1,9	14,6	33,6	263,9	170	0,8	1,30	0,31	16,6	3,1	0,02
R3	1178,1	2,1	8,0	51,6	217,9	308	0,8	1,16	0,31	10,4	3,2	0,02
R4	343,7	0,2	6,1	65,5	85,1	35,1	0,4	0,97	0,11	5,3	1,3	0,02
R5	6233,2	22,4	63,8	115,2	736,4	943	1,2	3,00	1,57	43,7	9,5	0,02
R6	17092,0	18,1	133,8	597,4	407,3	172,7	1,5	7,53	2,92	183,4	28,1	0,07
R7	2002,1	5,3	19,3	94,5	316,6	184,3	0,9	1,48	0,75	24,2	6,8	0,02
R8	3930,3	3,6	24,3	101,1	237,2	198,2	1,0	1,94	0,56	36,3	6,9	0,02
R9	19175,0	7,1	74,7	388,4	265,5	387,1	1,4	5,33	2,92	163,6	23,5	0,02
R10	522,1	0,7	8,7	60,3	129,4	152,9	0,7	0,85	0,68	20,2	2,3	0,02
R11	1189,8	1,4	3,3	18,6	116,1	62,1	1,8	0,93	0,19	10,0	2,4	0,02
R12	3364,2	1,4	13,0	82,0	104	88,1	0,5	1,44	0,37	21,5	4,8	0,02
R13	351,8	0,7	11,2	131,7	101,9	200	0,4	0,94	0,16	7,8	1,8	0,06
R14	825,4	2,3	1,6	14,1	101,6	94,6	0,6	0,77	0,19	7,2	1,5	0,02
R15	874,5	1,0	3,2	21,3	98,7	132,1	0,4	0,88	0,76	10,2	3,4	0,02
R16	1112,7	1,6	3,7	17,9	147,6	79,2	0,4	0,87	0,67	11,5	3,4	0,02
R17	923,7	3,0	18,6	50,5	285,5	206	0,7	1,40	0,16	11,9	2,2	0,02
R18	279,6	1,0	10,2	29,9	164,1	39,5	0,7	1,11	0,11	8,7	1,4	0,02
R19	1411,3	6,4	11,2	59,7	325,3	190	0,5	1,25	0,11	16,8	2,2	0,02
R20	1336,0	7,8	34,7	130,2	627,2	340	0,6	1,76	0,54	14,0	5,7	0,05
R21	1919,6	5,6	40,7	146,6	574,1	310	0,7	2,54	0,66	22,9	8,7	0,08
R22	1476,5	8,1	45,1	131,7	562,2	226	0,5	1,85	0,63	16,7	7,2	0,02
R23	2368,7	1,0	10,2	83,5	180,1	104,9	0,6	2,12	0,36	22,7	5,6	0,02
R24	23876,0	31,9	95,9	330,0	1319,9	1712	2,0	5,97	5,47	136,0	40,1	0,25
R25	2777,8	5,8	39,4	100,2	379,7	123	1,2	3,53	0,48	25,7	7,6	0,02
R26	2237,8	1,5	10,9	61,6	222,8	167,7	0,8	1,52	0,45	23,3	5,5	0,02
R27	2622,0	7,2	27,4	192,2	591	209	1,3	3,33	0,96	57,3	30,7	0,02
R28	846,1	0,5	9,1	76,1	162,4	103,1	0,5	1,01	0,20	13,5	2,2	0,02
R29	805,3	0,5	6,8	32,9	196,2	32,7	0,5	1,26	0,25	11,6	2,9	0,02
R30	1553,8	1,1	13,5	100,9	181,8	57	0,6	1,66	0,30	18,9	9,5	0,02
R31	3161,3	3,1	17,8	61,5	186,4	213	1,0	1,49	1,27	30,1	6,3	0,02
R32	3780,3	3,2	16,6	79,8	156,2	66	0,7	1,57	0,58	27,1	6,1	0,02
R33	597,1	0,1	2,5	22,5	97,1	19,6	0,3	0,89	0,01	9,7	0,9	0,02
R34	616,7	0,1	4,2	24,7	102,8	63,7	0,3	1,08	0,01	7,7	1,0	0,02
R35	398,6	0,2	2,7	18,4	99,1	19,1	0,7	0,77	0,01	9,6	1,3	0,02
R36	426,4	0,1	5,1	20,6	71,9	200	0,6	1,73	0,16	10,0	2,6	0,02
R37	1109,7	7,4	69,6	45,8	251,1	93,7	1,2	3,05	0,21	11,7	2,7	0,06
R38	345,4	1,5	14,8	33,6	203,2	132,9	0,9	1,40	0,79	5,9	2,2	0,06
R39	574,9	1,2	59,7	54,4	166,2	28,3	1,8	4,61	0,26	2,8	2,3	0,06
R40	1332,2	4,8	9,5	54,7	177,9	200	0,8	1,06	1,32	18,5	12,1	0,02
R41	2728,4	2,6	17,8	65,8	198,2	49,2	0,7	1,52	0,61	12,7	4,9	0,06
R42	40,1	3,6	6,5	30,9	106,5	23,1	0,5	0,89	0,08	3,1	0,9	0,05
R43	10,2	0,5	32,1	99,1	154,6	11,1	0,4	0,77	0,11	2,5	1,1	0,06
R44	50,0	0,1	6,7	32,6	66,5	46,5	0,2	0,96	0,04	3,8	1,1	0,02
R45	50,5	0,2	7,6	36,9	80,6	20,4	0,5	0,84	0,03	4,0	0,6	0,05
R46	1312,1	0,4	19,3	42,7	188	120,1	0,9	1,43	0,99	18,7	8,1	0,05
R47	1879,4	1,5	60,2	32,3	324,3	200	2,3	2,82	0,34	17,8	8,8	0,09
R48	1267,8	0,5	3,9	22,1	313,8	200	0,7	0,99	0,01	9,7	1,3	0,02
R49	523,8	1,8	9,1	121,2	171,6	200	0,4	0,92	0,83	15,2	2,0	0,02
R50	166,2	0,3	7,8	69,9	118,6	36,4	0,4	0,88	0,01	5,9	1,1	0,02

R51	203,8	0,2	7,1	29,5	70,7	118,9	0,3	0,73	0,01	4,0	0,7	0,04
R52	1927,5	1,2	11,4	79,1	293,7	137	1,1	2,13	0,26	29,2	9,7	0,02
R53	480,8	0,2	3,9	29,8	86,6	52,9	0,3	0,96	0,01	8,1	0,7	0,02
R54	1050,5	2,3	51,0	47,5	161,1	49,2	1,5	3,76	0,18	8,1	2,5	0,08
R55	866,9	1,0	46,8	44,5	120,2	63	1,7	4,43	0,26	7,2	2,8	0,06
R56	895,1	0,5	42,0	39,2	107,1	55,6	1,8	5,02	0,11	4,7	2,4	0,05
R57	1361,9	0,7	48,5	39,9	135,9	31,2	2,2	5,89	0,14	4,0	2,6	0,06
R58	550,2	0,7	33,2	29,2	108,8	23,6	1,4	3,74	0,07	3,8	2,4	0,07
R59	710,4	0,4	45,5	66,3	111,1	23,3	1,7	4,11	0,09	5,2	3,1	0,06
R60	685,7	1,7	9,9	35,5	178,3	79,6	0,8	1,18	0,09	11,1	1,8	0,04
R61	1445,9	1,7	7,2	31,0	155,8	285	0,9	1,76	0,01	20,8	3,8	0,02

Anexo 4 - Valores dos parâmetros físico-químicos e teores dos aniões e catiões nas amostras de águas de superfície.

	CE	pH	Cl	HCO ₃	NO ₃	SO ₄
	μS cm ⁻¹	-	mg L ⁻¹	mg L ⁻¹	mg L ⁻¹	mg L ⁻¹
RA1	19,2	7,02	3,9	13,8	0,6	1,0
RA2	21,1	6,1	3,8	11,8	1,1	1,5
RA3	24,2	6,31	3,8	11,8	1,5	2,4
RA4	24	6,06	3,7	5,9	1,1	2,1
RA5	28,1	6,15	4,5	9,9	1,4	2,9
RA6	25,6	5,99	3,9	9,9	0,9	3,2
RA7	28,8	6,11	4,1	11,8	0,6	2,6
RA8	46	6,66	4,3	19,7	3,4	4,6
RA9	51,5	6,61	4,7	19,7	5,2	4,0
RA10	34,5	6,88	1,2	19,7	<0,2	0,8

	Ag	Al	As	Be	Ca	Cd	Co	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Mo	Na	Ni	Pb	Sb	Se	Th	Tl	U	V	Zn
	μg L ⁻¹	μg L ⁻¹	μg L ⁻¹	μg L ⁻¹	mg L ⁻¹	μg L ⁻¹	μg L ⁻¹	μg L ⁻¹	μg L ⁻¹	mg L ⁻¹	mg L ⁻¹	μg L ⁻¹	mg L ⁻¹	μg L ⁻¹	μg L ⁻¹	μg L ⁻¹	μg L ⁻¹	μg L ⁻¹	μg L ⁻¹	μg L ⁻¹	μg L ⁻¹	μg L ⁻¹	μg L ⁻¹
RA1	0,060	50,74	36,83	<0,010	0,66	0,76	0,024	1,08	11,41	0,16	0,24	1,04	0,056	2,68	0,24	0,67	0,07	<0,283	0,013	0,005	0,35	0,081	78,54
RA2	0,049	52,36	133,5	0,142	0,95	2,24	0,038	1,75	24,40	0,26	0,29	2,68	0,137	3,07	0,49	0,98	0,54	<0,283	0,009	0,007	0,57	0,099	125,8
RA3	0,037	53,84	128,9	0,103	1,12	2,88	0,216	2,22	14,71	0,27	0,26	13,6	0,112	2,88	0,38	0,61	0,20	<0,283	0,005	0,009	0,47	0,073	144,4
RA4	0,031	56,27	42,32	0,012	0,96	2,08	0,159	0,95	4,50	0,24	0,21	13,1	0,082	2,81	0,44	0,34	0,15	<0,283	<0,003	0,007	0,25	0,043	71,02
RA5	0,028	27,99	6,09	0,042	0,97	0,57	0,433	1,71	18,77	0,29	0,74	7,00	0,031	3,30	1,63	0,26	<0,01	<0,283	<0,003	0,008	0,011	0,025	31,42
RA6	0,023	25,76	0,78	0,027	0,78	0,18	0,562	1,12	28,09	0,21	0,63	8,51	0,012	2,89	1,69	0,46	<0,01	<0,283	<0,003	0,008	0,002	0,015	19,75
RA7	0,021	3,21	0,81	0,048	1,58	0,04	0,136	1,37	6,98	0,19	0,71	10,5	0,013	3,15	0,91	0,21	<0,01	<0,283	<0,003	0,001	<0,001	0,010	37,18
RA8	0,011	62,01	205,8	0,258	1,93	9,45	0,108	2,19	15,73	0,78	0,64	11,0	0,150	3,95	0,68	0,51	0,36	<0,208	0,035	0,017	0,641	0,094	484,1
RA9	0,005	27,55	16,75	0,045	2,55	0,75	0,368	0,72	11,19	0,94	1,16	12,5	0,029	3,92	1,76	0,13	0,02	<0,208	0,019	0,026	0,014	0,055	40,84
RA10	0,004	50,24	2,37	0,021	1,28	0,39	0,743	0,63	3,367	0,37	0,72	12,5	0,005	2,84	2,42	0,24	<0,02	<0,208	0,025	0,016	0,010	0,016	25,92

Anexo 5 – Matriz de correlação dos dados dos solos

	C.E.	pH	MO	CTC	Ag	Al	As	Ba	Be	Bi	Ca	Cd	Co	Cr	Cs	Cu	Fe	Ga	K	La	Li	Mg	Mn	Mo	Na	Nb	Ni	P	Pb	Rb	S	Sb	Se	Sn	Sr	Ta	Th	Ti	Tl	U	V	W	Zn	Zr					
C.E.	1,00																																																
pH	0,09	1,00																																															
MO	0,72	-0,25	1,00																																														
CTC	0,70	-0,27	0,92	1,00																																													
Ag	-0,13	0,19	-0,33	-0,42	1,00																																												
Al	-0,18	0,03	-0,07	0,08	-0,52	1,00																																											
As	-0,16	0,11	-0,30	-0,39	0,95	-0,51	1,00																																										
Ba	0,58	0,11	0,32	0,37	-0,08	-0,15	-0,03	1,00																																									
Be	-0,54	0,10	-0,47	-0,47	0,33	-0,03	0,32	-0,52	1,00																																								
Bi	-0,22	0,08	-0,34	-0,42	0,87	-0,46	0,94	-0,09	0,27	1,00																																							
Ca	0,28	0,24	0,07	0,00	0,20	-0,37	0,02	0,06	0,05	-0,05	1,00																																						
Cd	-0,07	0,29	-0,24	-0,31	0,87	-0,44	0,83	-0,03	0,32	0,74	0,19	1,00																																					
Co	0,26	0,35	0,07	0,10	0,09	0,21	0,07	0,39	-0,17	0,10	-0,03	0,26	1,00																																				
Cr	0,59	0,12	0,33	0,38	-0,10	-0,11	-0,05	0,96	-0,53	-0,11	-0,03	-0,05	0,41	1,00																																			
Cs	-0,53	-0,07	-0,29	-0,27	-0,33	0,54	-0,36	-0,68	0,37	-0,34	-0,18	-0,29	-0,27	-0,69	1,00																																		
Cu	0,21	0,18	-0,01	-0,06	0,67	-0,45	0,73	0,44	-0,08	0,72	0,13	0,72	0,42	0,43	-0,67	1,00																																	
Fe	0,21	0,20	-0,08	-0,09	0,56	-0,31	0,64	0,62	-0,20	0,64	-0,10	0,54	0,49	0,64	-0,71	0,89	1,00																																
Ga	-0,45	0,07	-0,31	-0,19	-0,42	0,83	-0,44	-0,50	0,28	-0,39	-0,25	-0,38	-0,04	-0,46	0,81	-0,59	-0,54	1,00																															
K	-0,56	-0,01	-0,44	-0,37	-0,41	0,60	-0,49	-0,54	0,35	-0,46	-0,10	-0,41	-0,22	-0,58	0,89	-0,73	-0,70	0,80	1,00																														
La	0,57	0,06	0,36	0,39	0,02	-0,22	0,06	0,93	-0,53	-0,02	0,07	0,05	0,39	0,94	-0,72	0,51	0,66	-0,57	-0,63	1,00																													
Li	-0,61	0,05	-0,44	-0,41	-0,20	0,48	-0,24	-0,76	0,46	-0,21	-0,12	-0,19	-0,26	-0,76	0,95	-0,62	-0,66	0,80	0,86	-0,81	1,00																												
Mg	0,57	0,06	0,31	0,37	-0,19	0,04	-0,17	0,90	-0,57	-0,20	0,00	-0,17	0,45	0,93	-0,62	0,37	0,57	-0,35	-0,46	0,88	-0,71	1,00																											
Mn	-0,36	0,30	-0,40	-0,37	0,36	0,18	0,24	-0,41	0,38	0,20	0,29	0,45	0,27	-0,45	0,37	0,07	-0,07	0,38	0,34	-0,41	0,46	-0,40	1,00																										
Mo	0,17	0,24	-0,13	-0,15	0,45	-0,21	0,49	0,54	-0,06	0,41	0,07	0,44	0,46	0,58	-0,62	0,72	0,80	-0,39	-0,52	0,57	-0,58	0,58	0,08	1,00																									
Na	-0,48	-0,14	-0,32	-0,34	-0,05	-0,11	-0,17	-0,52	0,38	-0,18	0,33	-0,11	-0,53	-0,61	0,51	-0,49	-0,62	0,18	0,60	-0,51	0,50	-0,56	0,25	-0,48	1,00																								
Nb	-0,45	0,12	-0,35	-0,29	-0,06	0,44	-0,08	-0,67	0,50	-0,10	-0,16	-0,01	-0,10	-0,59	0,67	-0,42	-0,46	0,78	0,56	-0,68	0,75	-0,60	0,51	-0,33	0,20	1,00																							
Ni	0,61	0,26	0,40	0,43	-0,08	0,04	-0,04	0,77	-0,43	-0,06	0,02	0,09	0,72	0,81	-0,56	0,52	0,59	-0,30	-0,54	0,78	-0,61	0,79	-0,23	0,49	-0,68	-0,43	1,00																						
P	0,11	0,38	-0,26	-0,19	0,27	-0,09	0,15	0,28	-0,02	0,10	0,54	0,27	0,37	0,23	-0,34	0,37	0,30	-0,15	-0,12	0,23	-0,24	0,34	0,38	0,55	-0,02	-0,20	0,23	1,00																					
Pb	-0,10	0,07	-0,17	-0,24	0,80	-0,49	0,86	0,00	0,17	0,94	0,01	0,72	0,14	-0,05	-0,40	0,76	0,65	-0,47	-0,54	0,05	-0,30	-0,15	0,20	0,35	-0,23	-0,20	0,04	0,09	1,00																				
Rb	-0,59	0,03	-0,41	-0,37	-0,27	0,56	-0,32	-0,75	0,47	-0,28	-0,18	-0,26	-0,23	-0,74	0,92	-0,67	-0,69	0,87	0,89	-0,82	0,95	-0,67	0,42	-0,57	0,46	0,82	-0,61	-0,26	-0,37	1,00																			
S	0,31	0,12	0,12	0,07	0,71	-0,46	0,68	0,23	0,06	0,47	0,25	0,68	0,16	0,26	-0,48	0,62	0,53	-0,50	-0,59	0,31	-0,44	0,17	0,21	0,59	-0,30	-0,16	0,22	0,34	0,48	-0,49	1,00																		
Sb	-0,17	0,24	-0,33	-0,40	0,89	-0,33	0,87	-0,09	0,25	0,88	0,03	0,80	0,33	-0,09	-0,29	0,67	0,62	-0,29	-0,38	0,00	-0,17	-0,14	0,44	0,49	-0,23	-0,03	0,01	0,30	0,83	-0,22	0,59	1,00																	
Se	0,19	-0,02	0,32	0,32	0,31	-0,26	0,42	0,36	-0,18	0,41	-0,28	0,32	0,13	0,39	-0,49	0,49	0,54	-0,37	-0,63	0,41	-0,51	0,26	-0,20	0,31	-0,49	-0,23	0,33	-0,11	0,44	-0,48	0,38	0,33	1,00																
Sn	-0,59	0,14	-0,56	-0,53	0,09	0,42	0,04	-0,70	0,51	0,09	-0,07	0,07	-0,03	-0,71	0,74	-0,28	-0,36	0,75	0,67	-0,73	0,81	-0,62	0,67	-0,25	0,31	0,76	-0,51	0,05	-0,01	0,83	-0,22	0,23	-0,39	1,00															
Sr	0,57	0,07	0,55	0,51	-0,18	0,03	-0,25	0,62	-0,40	-0,30	0,44	-0,09	0,25	0,50	-0,32	0,14	0,13	-0,24	-0,26	0,56	-0,47	0,55	-0,14	0,14	-0,15	-0,49	0,50	0,23	-0,17	-0,45	0,08	-0,20	0,13	-0,46	1,00														
Ta	-0,38	0,11	-0,30	-0,24	-0,06	0,36	-0,06	-0,55	0,47	-0,08	-0,20	-0,03	-0,06	-0,47	0,54	-0,35	-0,36	0,69	0,44	-0,57	0,62	-0,49	0,40	-0,27	0,10	0,95	-0,34	-0,23	-0,17	0,72	-0,14	-0,04	-0,10	0,63	-0,46	1,00													
Th	0,53	0,12	0,36	0,45	-0,24	0,04	-0,23	0,84	-0,54	-0,30	0,00	-0,18	0,35	0,89	-0,48	0,22	0,44	-0,29	-0,39	0,88	-0,59	0,86	-0,36	0,41	-0,47	-0,51	0,72	0,21	-0,23	-0,60	0,15	-0,21	0,33	-0,62	0,57	-0,41	1,00												
Ti	0,58	0,08	0,36	0,42	-0,23	-0,06	-0,18	0,92	-0,55	-0,24	-0,07	-0,18	0,32	0,96	-0,60	0,30	0,51	-0,39	-0,48	0,91	-0,70	0,91	-0,53	0,46	-0,53	-0,57	0,78	0,15	-0,18	-0,67	0,15	-0,22	0,35	-0,70	0,51	-0,45	0,91	1,00											
Tl	-0,59	0,03	-0,38	-0,36	-0,25	0,57	-0,28	-0,74	0,47	-0,24	-0,20	-0,23	-0,22	-0,75	0,92	-0,63	-0,67	0,85	0,89	-0,81	0,92	-0,67	0,45	-0,54	0,47	0,78	-0,60	-0,26	-0,33	0,98	-0,47	-0,19	-0,44	0,82	-0,41	0,68	-0,62	-0,67	1,00										
U	-0,35	0,29	-0,39	-0,38	0,19	0,30	0,10	-0,33	0,21	0,18	0,03	0,19	0,39	-0,34	0,21	-0,02	-0,04	0,33	0,31	-0,35	0,30	-0,																											

Anexo 6 – Matriz de correlação dos dados das águas

	C.E	pH	Ag	Al	As	Be	Ca	Cd	Cl	Co	Cu	Fe	HCO ₃	K	Mg	Mn	Mo	Na	Ni	NO ₃	Pb	Sb	SO ₄	Th	Tl	U	V	Zn
C.E	1,00																											
pH	0,34	1,00																										
Ag	-0,82	-0,09	1,00																									
Al	-0,08	0,38	0,25	1,00																								
As	0,13	0,08	0,16	0,67	1,00																							
Be	0,36	0,02	-0,12	0,41	0,92	1,00																						
Ca	0,93	0,24	-0,72	-0,20	0,14	0,35	1,00																					
Cd	0,38	0,17	-0,14	0,59	0,89	0,90	0,31	1,00																				
Cl	0,14	-0,35	0,22	-0,30	0,19	0,24	0,25	0,20	1,00																			
Co	0,25	0,05	-0,63	-0,23	-0,55	-0,39	0,04	-0,39	-0,54	1,00																		
Cu	-0,12	-0,25	0,27	0,25	0,77	0,76	-0,07	0,64	0,39	-0,47	1,00																	
Fe	-0,20	-0,43	0,29	-0,06	0,25	0,32	-0,28	0,10	0,41	-0,03	0,44	1,00																
HCO ₃	0,76	0,75	-0,56	0,14	0,22	0,37	0,69	0,33	-0,24	0,23	-0,11	-0,22	1,00															
K	0,95	0,35	-0,65	0,10	0,30	0,45	0,90	0,48	0,25	0,08	-0,03	-0,09	0,74	1,00														
Mg	0,81	0,13	-0,80	-0,57	-0,37	-0,04	0,75	-0,14	0,13	0,52	-0,33	-0,06	0,57	0,67	1,00													
Mn	0,51	-0,11	-0,73	-0,03	-0,01	0,05	0,51	0,17	-0,19	0,39	-0,07	-0,47	0,17	0,39	0,33	1,00												
Mo	-0,05	-0,03	0,35	0,71	0,96	0,80	0,00	0,79	0,25	-0,67	0,72	0,24	0,00	0,17	-0,53	-0,11	1,00											
Na	0,88	0,11	-0,58	-0,11	0,34	0,59	0,86	0,53	0,50	-0,07	0,22	0,09	0,57	0,90	0,69	0,26	0,21	1,00										
Ni	0,46	0,11	-0,73	-0,39	-0,58	-0,32	0,28	-0,38	-0,41	0,93	-0,53	-0,05	0,40	0,28	0,76	0,30	-0,71	0,19	1,00									
NO ₃	0,83	0,16	-0,44	0,01	0,29	0,40	0,83	0,40	0,56	-0,10	0,07	0,06	0,50	0,93	0,59	0,30	0,22	0,88	0,09	1,00								
Pb	-0,55	-0,06	0,75	0,53	0,62	0,41	-0,50	0,28	0,06	-0,55	0,50	0,54	-0,20	-0,34	-0,72	-0,62	0,70	-0,31	-0,64	-0,25	1,00							
Sb	-0,11	-0,12	0,35	0,61	0,86	0,76	-0,04	0,63	0,11	-0,59	0,59	0,36	0,02	0,10	-0,47	-0,27	0,91	0,16	-0,57	0,11	0,80	1,00						
SO ₄	0,70	-0,21	-0,51	-0,22	0,29	0,51	0,65	0,51	0,66	-0,03	0,33	0,29	0,23	0,69	0,55	0,38	0,17	0,84	0,09	0,78	-0,32	0,01	1,00					
Th	0,69	0,74	-0,46	0,47	0,46	0,55	0,55	0,63	-0,27	0,08	0,01	-0,21	0,90	0,70	0,31	0,14	0,28	0,54	0,20	0,44	-0,04	0,26	0,23	1,00				
Tl	0,89	0,46	-0,67	0,19	0,15	0,25	0,78	0,30	-0,01	0,35	-0,22	-0,12	0,77	0,93	0,66	0,42	0,02	0,71	0,48	0,81	-0,36	-0,02	0,48	0,71	1,00			
U	-0,13	0,13	0,45	0,75	0,94	0,75	-0,09	0,76	0,15	-0,69	0,68	0,22	0,07	0,08	-0,61	-0,23	0,97	0,09	-0,75	0,11	0,78	0,88	0,03	0,34	-0,04	1,00		
V	0,01	0,29	0,47	0,69	0,83	0,64	0,06	0,63	0,29	-0,70	0,51	0,24	0,21	0,27	-0,42	-0,37	0,88	0,23	-0,67	0,34	0,74	0,82	0,06	0,39	0,16	0,91	1,00	
Zn	0,37	0,23	-0,10	0,55	0,89	0,92	0,30	0,99	0,21	-0,43	0,66	0,12	0,38	0,46	-0,12	0,09	0,78	0,53	-0,40	0,38	0,31	0,62	0,50	0,65	0,26	0,77	0,65	1,00

Anexo 7 – Distribuição das percentagens de extração de Al, Ba, Co, Cr, Ni, V, U pelas diferentes fases suporte. F1: Água – fases solúveis; F2: Acetato de amónio – catiões de troca e carbonatos; F3: Cloridrato de Hidroxilamina – óxidos de Mn; F4: Tamm no escuro – Amorfos de Fe; F5: Peróxido de hidrogénio – Matéria orgânica e alguns sulfuretos; F6: Tamm sob U.V. – Óxidos de Fe cristalinos; F7: Água régia – Sulfuretos resistentes e parcialmente os silicatos.

